

THÈSE

présentée

A L'UNIVERSITE CLAUDE-BERNARD — LYON

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR INGENIEUR

PAR

Daniel ROBERT

Ingénieur A et M

ETUDE PAR DIFFRACTION ELECTRONIQUE DE L'INTERACTION DES FACES SIMPLES D'UN CRISTAL DE NICKEL AVEC DES IONS HYDROGENE DE FAIBLE ENERGIE

soutenue le 12 juillet 1971 devant la Commission d'Examen

MM. P. MICHEL

Président

S. TEICHNER

S. GOLDSZTAUB

} Examinateurs



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546306_0033

THÈSE

présentée

A L'UNIVERSITE CLAUDE-BERNARD — LYON

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR INGENIEUR

PAR

Daniel ROBERT

Ingénieur A et M

ETUDE PAR DIFFRACTION ELECTRONIQUE DE L'INTERACTION DES FACES SIMPLES D'UN CRISTAL DE NICKEL AVEC DES IONS HYDROGENE DE FAIBLE ENERGIE

soutenue le 12 juillet 1971 devant la Commission d'Examen

MM. P. MICHEL

Président

S. TEICHNER

S. GOLDSZTAUB

} Examinateurs

THÈSE

A L'UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD - LYON

PAR

LE TITRE DE DOCTEUR EN SCIENCES

PAR

Daniel ROBERT

Présentée le 15 mai 1957

ETUDE PAR DIFFRACTION ELECTRONIQUE
DE L'INTERACTION DES FACES SIMPLES
D'UN CRISTAL DE NICKEL AVEC DES IONS
HYDROGENE DE FAIBLE ENERGIE

soutenue le 15 mai 1957 devant le Comité de l'Université

Président

M. A. MICHEL

M. J. THERIAULT

M. A. MICHEL



**ETUDE PAR DIFFRACTION ELECTRONIQUE
DE L'INTERACTION DES FACES SIMPLES
D'UN CRISTAL DE NICKEL AVEC DES IONS
HYDROGENE DE FAIBLE ENERGIE**

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD

LYON I

Président : M. le Professeur J. BOIDIN.

1er Vice-Président : M. R. TOURAINE, Maître de Conférences agrégé.

2ème Vice-Président : M. P. PONCET, Maître-Assistant.

3ème Vice-Président : M. D. SETTELEN, Etudiant.

UNITES D'ENSEIGNEMENT ET DE RECHERCHE

UNITES

DIRECTEURS

U.E.R. médicale Grange-Blanche	M. le Professeur D. GERMAIN
U.E.R. médicale Alexis-Carrel	M. le Professeur C. GIROD
U.E.R. médicale LYON-Nord	M. le Professeur A. BERTOYE
U.E.R. médicale LYON-Sud-Ouest	M. le Professeur L. TOLOT
U.E.R. des Sciences pharmaceutiques	M. M. CARRAZ, M. de C. agrégé
U.E.R. des Techniques de Réadaptation	M. le Professeur P. MOUNIER-KÜHN
U.E.R. de Biologie humaine	M. J.C. CZYBA, M. de C. agrégé
Institut Régional d'Education Physique et Sportive	M. J. SAPIN, Professeur E.P.S.
U.E.R. de Mathématiques	M. le Doyen J. BRACONNIER
U.E.R. de Physique	M. le Professeur M. DUFAY
U.E.R. de Chimie et Biochimie	M. le Professeur D. GAUTHERON
U.E.R. des Sciences de la Nature	M. le Professeur L. DAVID
U.E.R. de Biodynamique et Psychopédagogie	M. le Professeur J. CHANEL
U.E.R. de Physique Nucléaire	M. le Professeur A. SARAZIN
Institut Universitaire de Technologie I	M. le Professeur L. FEUVRAIS
Institut Universitaire de Technologie II	M. J. GALLET
Observatoire	M. le Professeur J.H. BIGAY

Secrétaire Général : M. P. IZAUTE

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie de l'Université Claude BERNARD.

Je suis heureux de pouvoir exprimer à Monsieur le Professeur P. MICHEL, directeur de ce Laboratoire, toute ma reconnaissance pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail. Je le remercie pour le soutien constant qu'il m' a prodigué au cours de toutes ces années de recherche.

Je prie Monsieur le Professeur S. GOLDSZTAUB qui s'est toujours intéressé de très près à mes réalisations et qui a mis à ma disposition les immenses ressources de son Laboratoire et de tous ses chercheurs, notamment Ch. BURGGRAF, de trouver ici l'expression de ma reconnaissance. Monsieur le Professeur S. TEICHNER entretient avec notre Laboratoire des échanges utiles et amicaux. Je le prie d'accepter mes remerciements pour avoir examiné ce mémoire.

Je remercie également toutes les personnes du Laboratoire, chercheurs et techniciens, de l'aide efficace qu'ils m'ont apportée et de la sympathie dont ils m'ont entouré; et en particulier S. LECOCQ et Ch. JARDIN, dont la collaboration constante m'a été indispensable.

Enfin, c'est un très agréable devoir de remercier M. BOUDEULLE de m'avoir guidé dans les développements théoriques et de n'avoir jamais ménagé sa peine au cours de ce travail.

INTRODUCTION

La découverte de la diffraction des électrons en 1927 par DAVISSON et GERMER a été faite avec des électrons accélérés sous des tensions de quelques dizaines ou centaines de volts. Cette technique a ensuite été adaptée aux électrons de grande énergie (quelques dizaines de kilovolts) à cause des grandes difficultés expérimentales rencontrées avec les électrons de faible énergie. A part quelques chercheurs dont FARNWORTH (1929), les utilisateurs de la diffraction électronique utilisaient tous des électrons rapides.

Il a fallu attendre les années 1959-1960 pour retrouver des appareils travaillant sous une tension d'accélération de quelques dizaines de volts (Scheibner 1960, Lander et Morisson 1962). GOLDSZTAUB et ses collaborateurs ont réalisé dans la même période le premier appareil démontable utilisant les techniques de l'ultra-vide (Goldsztaub 1963, 1964).

Par cette technique, il est souvent possible, non seulement de déterminer l'arrangement des atomes à la surface d'un substrat propre mais aussi de mettre en évidence les structures d'interaction des gaz avec des surfaces de solides monocristallins. La périodicité des sites d'adsorption et l'implantation régulière de molécules, atomes ou ions sur ces surfaces ont pu être observés directement dans des conditions rigoureusement contrôlées. Cette technique est ainsi devenue un outil fondamental pour la compréhension des réactions simples de catalyse hétérogène.

L'étude de l'adsorption de l'hydrogène sur le nickel est un des exemples les plus intéressants de ce genre de recherche. Elle a déjà donné lieu à un certain nombre de travaux. Nous avons entrepris pour notre part, d'essayer de mettre en évidence l'action des protons à la surface du nickel.

La première partie de ce travail traitera de l'étude par diffraction d'électrons de faible énergie des différentes faces d'un cristal de nickel soumises préalablement à un bombardement de protons. Après un résumé des différents travaux sur ce sujet et une description de l'appareillage classique, nous traiterons des réalisations techniques que notre étude a nécessitées. Nous indiquerons ensuite les propriétés essentielles de la diffraction des électrons de faible énergie et nous discuterons les expériences et les résultats antérieurs sur l'interaction de l'hydrogène avec les faces simples du nickel en fonction de la température. Nous donnerons alors les principaux résultats obtenus sur nos échantillons avec cette technique et en proposerons une interprétation en conclusion de ce chapitre.

Bien souvent, l'étude des structures des couches adsorbées dépend de l'état de surface des cristaux. Or les électrons de faible énergie ne donnent que très peu de renseignements sur ce point car le faisceau incident normal à la préparation est large et recouvre un grand nombre de sites d'adsorption. De nombreux chercheurs associent cette technique à d'autres, telles que les mesures physico-chimiques relatives à la surface, les électrons AUGER et la diffraction des électrons rapides.

La deuxième partie de ce mémoire traitera donc de l'étude de nos échantillons à l'aide de la diffraction des électrons rapides et de la microscopie électronique par réflexion.

TRAVAUX ANTÉRIEURS

1

1 - RAPPEL DES DIFFERENTS TRAVAUX EFFECTUES
SUR L'INTERACTION NICKEL-HYDROGENE

1 - 1 - Interaction nickel-hydrogène
en phase liquide

1 - 2 - Interaction nickel-hydrogène
en phase gazeuse

1 - RAPPEL DES DIFFERENTS TRAVAUX EFFECTUES

SUR L'INTERACTION NICKEL-HYDROGENE

Les mécanismes de l'interaction Nickel-hydrogène sont encore mal connus, bien qu'ils aient été déjà maintes fois étudiés par des techniques variées. Le nombre même des publications à ce sujet rend parfaitement compte de l'importance que présenterait la solution de ce problème.

En effet, les réactions nickel-hydrogène présentent un intérêt capital dans de nombreux domaines et en particulier :

- *En catalyse : Le nickel est un catalyseur d'hydrogénation très actif dans les réactions organiques. Il est utilisé sous plusieurs formes, nickel de SABATIER (1920), nickel de RANEY, qui représentent des façons différentes de diviser le métal pour en accroître sa surface de contact dans la catalyse hétérogène (Germain).*
- *En métallurgie et mécanique : L'hydrogène fragilise les métaux et en particulier le nickel et par suite les aciers inoxydables. Le phénomène se subdivise en plusieurs étapes : mécanique d'entrée, diffusion dans le métal massif et réaction avec ce métal. Si l'on commence à avoir plus d'information sur la diffusion, le long des joints de grains par exemple, les autres mécanismes nous échappent (Smith 1948) (Bastien 1961) (Fidelle 1967).*

Les recherches effectuées jusqu'à présent sont très variées. Les méthodes utilisées et les résultats obtenus dépendent à la fois des domaines d'application et des techniques utilisables

à l'époque de la recherche. L'apparition de techniques nouvelles a permis dans la dernière décennie de faire avancer le problème. L'aspect catalytique de la question a été laissé de côté car cela s'éloigne trop du sujet du présent mémoire. Nous nous bornerons à rappeler les résultats obtenus sur le plan des structures d'interaction nickel-hydrogène au sens cristallographique du terme.

1 - 1 - INTERACTION NICKEL-HYDROGENE EN PHASE LIQUIDE :

L'interaction de l'hydrogène naissant avec le nickel a donné lieu à de nombreux travaux effectués en solution. MIALOWSKI et BARANOWSKI (1953) ont montré que l'hydrogène dégagé à la cathode d'un bain électrolytique donne lieu à la formation d'une phase nouvelle de paramètre supérieur à celui du nickel ($a = 3,72 \text{ \AA}$ au lieu de 3,52 pour le nickel). L'hydruure ainsi formé est instable et JANKO (1962) a pu montrer une décroissance rapide de l'intensité du diagramme en fonction du temps.

BARANOWSKI (1953) en étudiant les propriétés thermodynamiques de cet hydruure de nickel a montré qu'une haute pression ou une température relativement basse (-30°) permettait de stabiliser cet hydruure à l'état massif.

La présence d'hydruure en couches minces à la pression atmosphérique a été montrée de façon certaine par de nombreux auteurs, et même sous vide.

WOLLAN, CABLE, KOEHLER (1963) ont déterminé une localisation octaédrique de l'hydrogène dans le réseau cubique à faces centrées du nickel en diffraction des neutrons sur un échantillon de ce métal en cours de charge électrolytique, en employant la technique mise au point par les auteurs précédents.

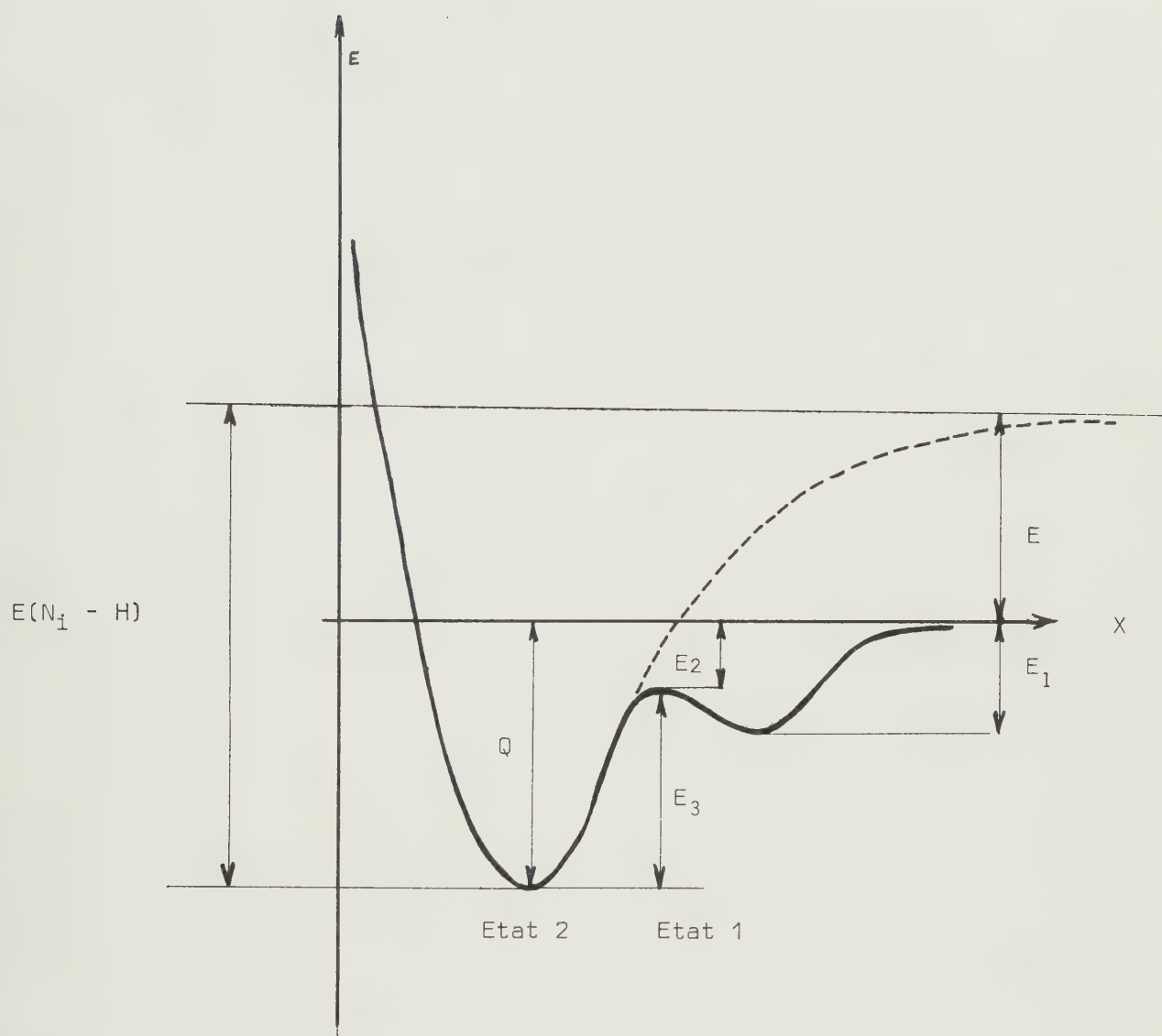
A l'état de films superficiels, l'hydruure de nickel peut se former dans certaines conditions sous forme d'hydruures stables dont les paramètres sont voisins soit de $3,62 \text{ \AA}$, soit de $3,85 \text{ \AA}$. Ces hydruures se décomposent à une température relativement élevée.

2 - 2 - INTERACTION NICKEL-HYDROGENE EN PHASE GAZEUSE :

Suivant les conditions de pression et de température, on observe soit une adsorption chimique ou chimisorption, soit une physisorption de l'hydrogène sur le nickel.

LICHTMAN, F. N. SIMON et T. R. KIRST (1968) ont étudié la cinétique de désorption de l'hydrogène sur la face (100) du nickel. Le modèle proposé est basé sur l'existence de deux niveaux d'état pour l'hydrogène sur cette surface. Leurs résultats indiquent la forme générale de la courbe de désorption et les valeurs de l'énergie d'activation pour les deux états. Les valeurs trouvées sont de 0,22 ev. pour passer de l'état 1 à l'état 2 et de 0,32 ev. pour passer de l'état 2 à l'état 1. L'énergie de désorption de l'état 1 à l'état gazeux a été trouvée égale à 1,5 ev. (L'énergie de liaison de la molécule NiH a été calculée comme étant sensiblement égale à 3 ev.) (LICHTMAN 1968).

L'utilisation des électrons de faible énergie, pour étudier l'adsorption de l'hydrogène sur le nickel, remonte au début de l'utilisation de cette technique (Germer 1927) et ceci malgré les hypothèses pessimistes de différents auteurs, pessimisme dû à la faible contribution de l'hydrogène à la diffraction par rapport au métal support. (Germer et Mac Rae 1961). Afin d'expliquer les structures superficielles observées aux électrons lents, GERMER, SCHEIBNER et HARTMAN en 1960, émettent l'hypothèse de la reconstruction de la face (110) d'un cristal de nickel sous l'influence de l'hydrogène. Ce point de vue est d'ailleurs contesté et en particulier BAUER (1966) estime que l'hydrogène peut, lorsqu'il est adsorbé sur un métal, contribuer à la diffraction. En effet les électrons de faible énergie sont sensibles à la distribution du potentiel à la surface du métal et cette distribution peut être perturbée périodiquement par les liaisons hydrogène-Métal. Des travaux récents effectués sur d'autres surfaces métalliques telles que celles d'un cristal de tungstène montrent d'une façon évidente les phases d'adsorption de l'hydrogène et ceci donc dans des conditions encore moins favorables que dans le cas du nickel en raison du numéro atomique élevé de ce métal, (Estrup et Anderson 1966). Dans le cas de l'hydrogène adsorbé sur le tungstène, la structure C (2 x 2) obtenue est due à la périodicité de



Cinétique de désorption de l'Hydrogène

(d'après LICHTMAN)

la localisation de l'hydrogène à la surface sans aucun phénomène de reconstruction (Estrup et Mac Rae 1971).

La diffraction des électrons de faible énergie nous semble donc être une des méthodes les plus intéressantes pour déterminer les phénomènes liés à l'action des ions hydrogène sur les différentes faces d'un cristal de nickel.

DISPOSITIF EXPERIMENTAL

2

- 1 - 1 - Description du diffracteur
- 1 - 2 - Système canon et optique électronique
- 1 - 3 - Port échantillon
- 1 - 4 - Analyseur quadripolaire
- 1 - 5 - Rampe d'introduction des gaz
- 1 - 6 - Canon à ions

3 - ETUDE PAR DIFFRACTION DES ELECTRONS DE FAIBLE ENERGIE

3 - 1 - APPAREILLAGE

3 - 1 - 1 - DESCRIPTION DU DIFFRACTEUR :

Nous rappelons le schéma du diffracteur à électrons lents (Figure N° 1).

Cet appareil a été réalisé à Strasbourg dans le Laboratoire du Professeur S. GOLDSZTAUB dans le cadre de la RCP - 19. Il a depuis reçu de nombreuses modifications.

Le pompage est actuellement assuré par une pompe ionique de 400 l. La communication entre la chambre d'expérience et la pompe comporte une vanne papillon de diamètre $\varnothing$ 100 mm qui peut réduire la vitesse de pompage mais n'isole pas la pompe de la chambre de diffraction.

3 - 1 - 2 - SYSTEME CANON - ET OPTIQUE ELECTRONIQUE :

Le canon fabriqué à Strasbourg a été modifié afin d'améliorer la finesse du faisceau électronique.

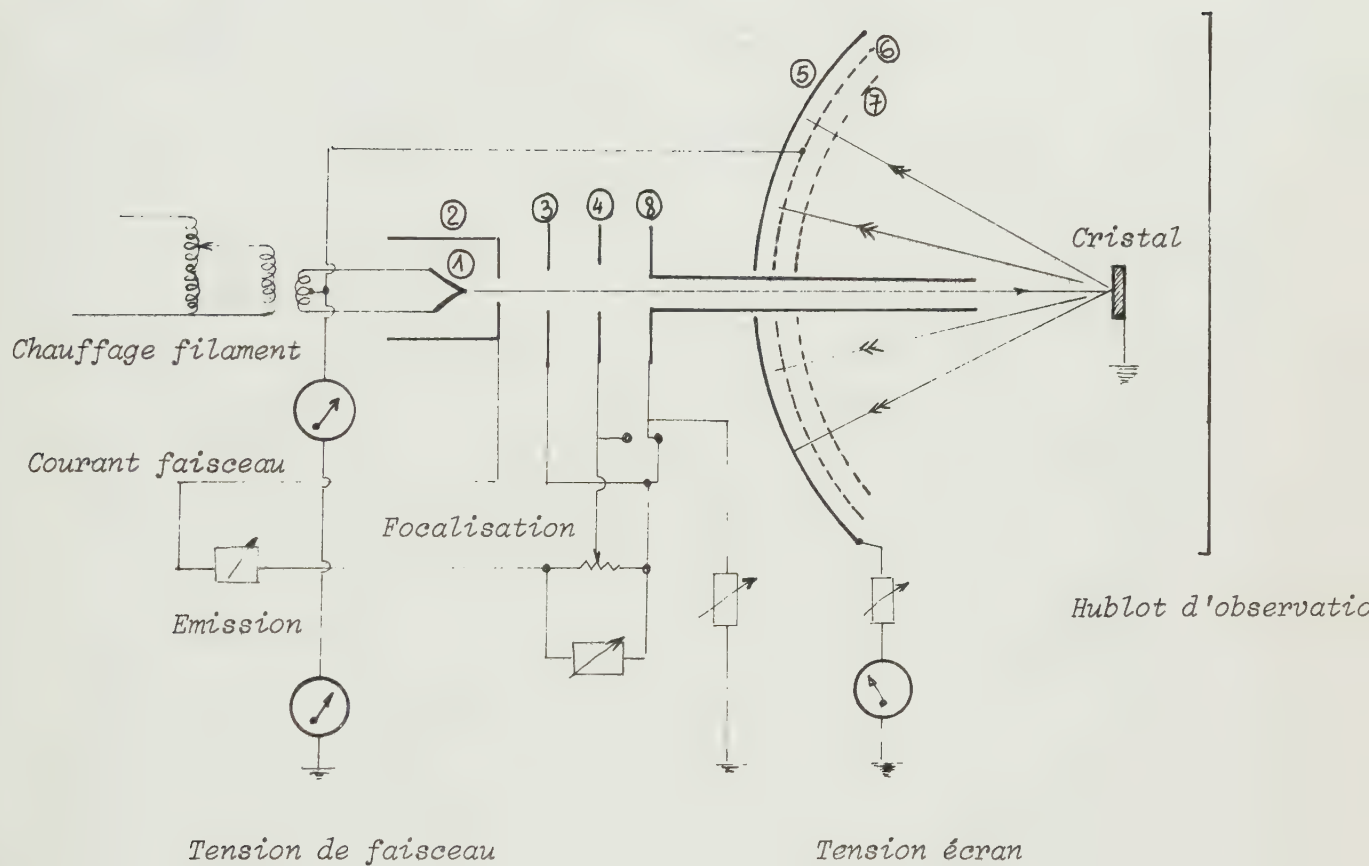
La première grille se trouve au potentiel de la masse pour permettre aux électrons diffractés de se déplacer dans un espace sans champ électrique. Dans ces conditions, ils se propagent en ligne droite.

La seconde grille, portée au potentiel de la cathode, filtre les électrons inélastiques.

Les appareils les plus récents comportent trois grilles permettant un meilleur filtrage entre les domaines d'énergie des électrons élastiques et pseudoélastiques. Ces électrons, ayant une trop faible énergie, sont post-accélérés à 9000 V pour impressionner l'écran fluorescent.

SCHEMA DE L'OPTIQUE ELECTRONIQUE

figure n° 1



- 1 - Filament
- 2 - Wehnelt
- 3 - 1° Anode
- 4 - 2° Anode
- 5 - Ecran fluorescent
- 6 - Grille filtre
- 7 - Grille de champ
- 8 - 3° Anode

Cette optique a été légèrement modifiée : nous avons remplacé le filament en ruban par un filament en épingle à cheveux pour augmenter la luminosité. Il est monté dans le wehnelt à l'aide de vis permettant son alignement.

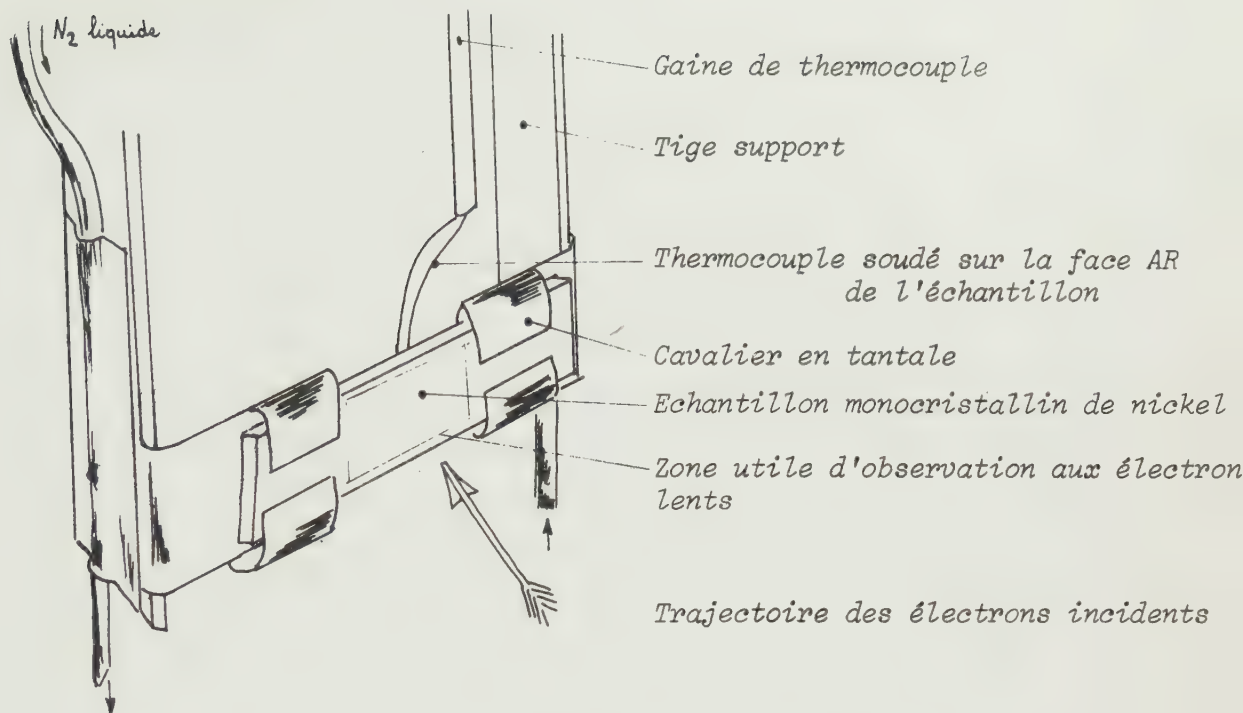
La post-accélération a été portée à 9000 Volts et l'enduit de l'écran a été remplacé par une poudre flubrescente beaucoup plus actinique, afin de diminuer l'émission et la lumière parasites venant du filament.

3 - 1 - 3 - LE PORTE-ECHANTILLON :

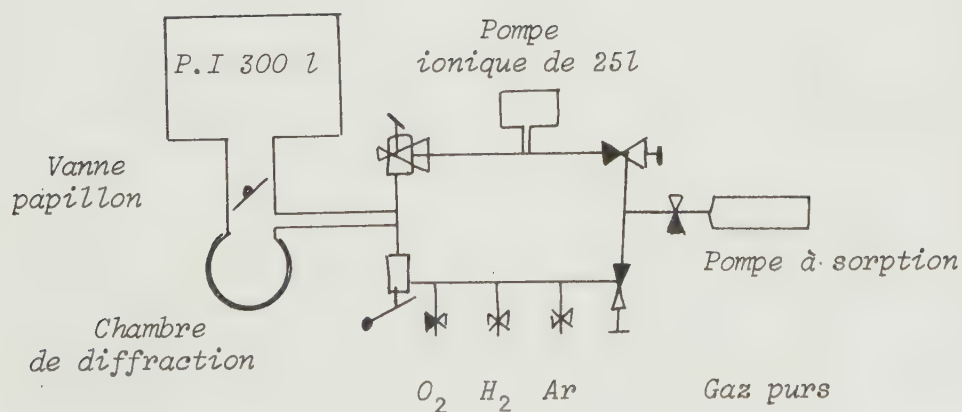
Nous avons utilisé un manipulateur VARIAN possédant 6 passages permettant notamment de chauffer l'échantillon par effet Joule. Un système de tuyauteries permet aussi de refroidir la préparation en faisant passer un courant d'azote gazeux refroidi dans un serpentin plongé dans de l'air liquide. En faisant varier le débit, on peut ajuster la température entre $+ 20^{\circ}\text{C}$ et $- 120^{\circ}\text{C}$. Il est par contre plus délicat de mesurer la température de surface du cristal car un thermocouple, même petit, introduit une dissymétrie dans la zone mesurée. Les fils sont, si leur diamètre est trop grand par rapport à l'échantillon, une source de froid, ou de chaud lorsque la température est négative.

Nous avons utilisé un couple cuivre-constantan dont les deux fils sont soudés à faible distance l'un de l'autre. Cela donne la température moyenne de l'échantillon. La disposition du cristal de nickel fait qu'en réalité il n'est pas chauffé par effet Joule dans sa résistance propre mais plutôt par les calories dissipées dans les résistances de contact des amenées de courant. La température s'égalise ensuite lentement dans l'ensemble du cristal. Le schéma en est donné (figure N° 2).

Les deux brides sont fines pour éviter de dissiper trop de chaleur dans le porte-échantillon ; cela explique pourquoi la descente en température est très lente lorsque l'on met en route le dispositif refroidissant. Le flux de frigories venant du support



SCHEMA DE L'ECHANTILLON SUR LE SUPPORT



SYNOPTIQUE DE L'INSTALLATION, AVEC LA RAMPE A GAZ

est obligé de passer par ces brides. La descente en température demande environ 15 minutes alors qu'il serait souhaitable de pouvoir "geler" les phases formées à la surface du monocristal.

3 - 1 - 4 - ANALYSEUR QUADRIPOLAIRE :

Un analyseur de gaz résiduels de type EAI donne la composition de l'atmosphère régnant dans la chambre pendant les expériences. L'appareil permet l'observation visuelle ou l'enregistrement des spectres sur un traceur de courbes. Cet appareil donne de façon instantanée la composition qualitative de l'atmosphère de la chambre d'expérience. Par contre, il est très long de donner les pressions partielles : les calculs sont laborieux et entachés d'erreurs dues au fait que plusieurs gaz peuvent contribuer au même pic, par exemple CO^+ et N_2^+ (pic 28) ou encore Co_2^+ et Ar^+ (pic 44).

3 - 1 - 5 - RAMPE D'INTRODUCTION DES GAZ :

Au corps du diffracteur proprement dit, une rampe d'admission de gaz purs a été ajoutée :

Une microfuite réglable fait correspondre la chambre de diffraction avec un tube réservoir que l'on peut : soit vider jusqu'à 10^{-8}T à l'aide de 2 pompes à zéolite et d'une petite pompe ionique de 25 l, soit remplir sous pression réduite à partir de bouteilles de gaz purs (oxygène, hydrogène, argon). L'ensemble fait varier la composition de l'atmosphère entourant le cristal de nickel.

Pour changer de gaz en cours d'expérience, il faut d'abord vider la rampe du gaz précédent, balayer plusieurs fois les conduits avec le nouveau gaz, vider complètement la rampe à l'aide de la pompe ionique. Ensuite la rampe est remplie à pression réduite à l'aide du gaz désiré. Cette façon de procéder évite de mélanger les gaz nécessaires et surtout de les polluer.

Un schéma synoptique de l'ensemble est donné par la figure N° 3.

3 - 1 - 6 - CANON A IONS :

Le canon à ions nécessaire à notre étude devait répondre à des exigences précises :

- *Il doit pouvoir travailler à très basse pression pour permettre des observations rapides après chaque entrée de gaz.*
- *Il doit avoir un faisceau assez large pour agir sur tout l'échantillon à la fois.*
- *Il doit aussi être peu encombrant, car l'emplacement disponible sur la chambre est exigü.*

Après plusieurs essais infructueux, nous avons rejeté le canon à ionisation et le canon à décharge haute fréquence, qui demandent une trop grande pression pour fonctionner correctement.

Un essai a aussi été fait à l'aide d'une jauge Bayart Alpert modifiée, mais le débit ionique n'était pas assez important. Il était tentant d'avoir un canon ionique à décharge, fonctionnant sans filament de tungstène. Les filaments chauds rejettent de l'oxyde de carbone dans l'atmosphère de la chambre et aussi on peut le penser sur le nickel.

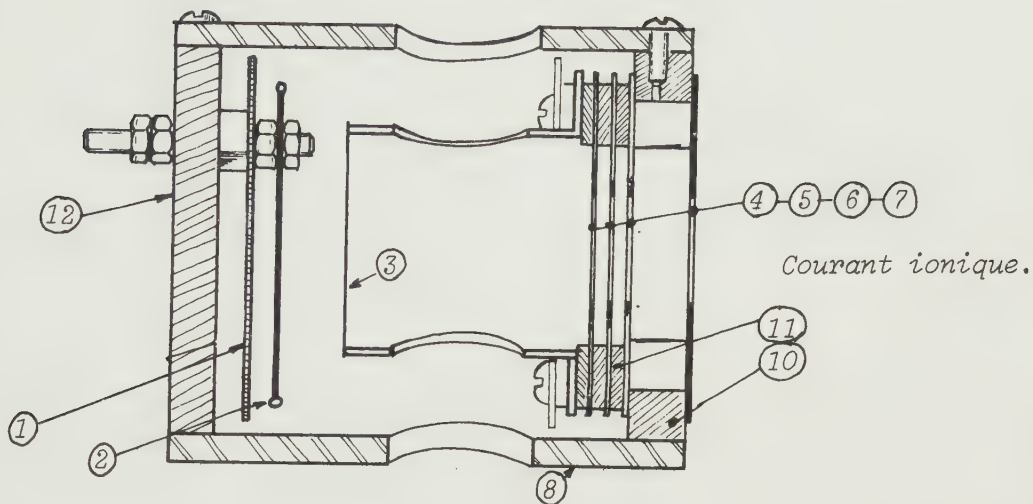
Cependant, tous les canons de cette géométrie fonctionnent à trop haute pression, rendant problématique le réamorçage des pompes ioniques.

Le choix s'est porté sur un canon de type Knudsen, à symétrie axiale employé en général dans les analyseurs quadripolaires. Le canon que nous avons réalisé permet d'obtenir un faisceau ionique de $20\mu\text{A}$ à 10^{-7}mm de Hg.

Le filament n'est pas en vue directe de l'échantillon pour éviter le plus possible le dépôt de tungstène métallique sur le nickel. Un dessin du canon, et les tensions des électrodes sont données à la page suivante. Il est réalisé totalement en acier inoxydable, alumine, quartz, tungstène (filament et anode grillagée). Il a été soigneusement dégazé dans une autre enceinte avant de le mettre sous ultra-vide.

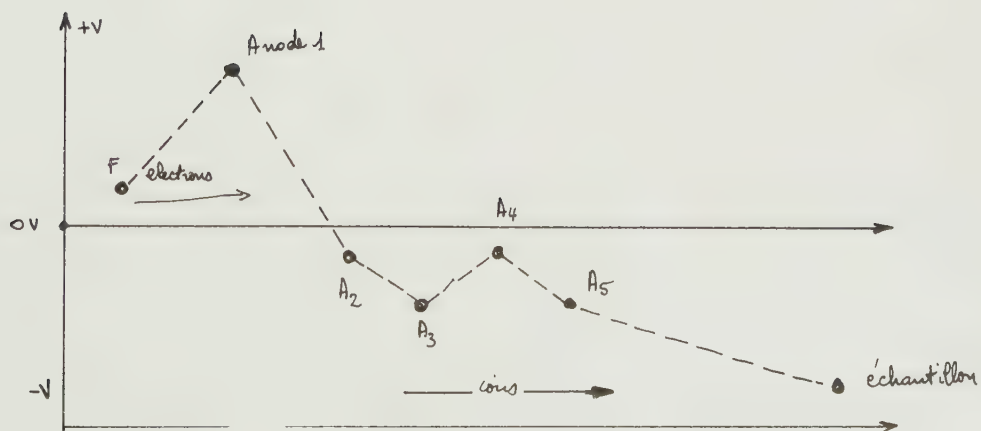
Le dessin en est donné en figure N° 4 ; la courbe des potentiels à l'intérieur du canon par la figure N° 5.

DESSIN DU CANON A IONS.



Courant électronique.

- 1-Repousseur
- 2-Filament
- 3-Anode 1
- 4-Extracteur
- 5
- 6-Lentille
- 7
- 8-Corps
- 10-11-12-Isolants.



COURBE DE POTENTIEL A L'INTERIEUR DU CANON A IONS

3 - 1 - PREPARATION DES ECHANTILLONS.

1 - Traitement des cristaux avant mise
sous vide

2 - Traitement des cristaux sous vide

a) SUR LA FACE (100)

b) SUR LA FACE (111)

c) SUR LA FACE (110)

3 - 2 - ACTION DE L'HYDROGENE MOLECULAIRE

1 - Faces (100) et (111)

2 - Face (110)

3 - Action des ions hydrogène

A-SUR LA FACE (111)

B-SUR LA FACE (100)

C-SUR LA FACE (110)

3 - 2 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

La première partie de ce travail a consisté à obtenir pour chaque face la surface propre, c'est à dire un état de surface donnant un diagramme sans aucune tache supplémentaire.

Nous avons alors étudié l'action de l'hydrogène moléculaire sur ces différentes faces. Ce travail nous a permis de retrouver les principaux résultats déjà publiés dans ce domaine.

Dans une deuxième partie, nous avons cherché à préciser l'action des ions hydrogène sur les différentes faces du nickel et à la comparer ainsi avec celle de l'hydrogène moléculaire.

3 - 2 - 1 - PREPARATION DES ECHANTILLONS :

A. Traitement des cristaux avant la mise sous vide :

Les monocristaux étudiés sont de petits blocs parallélépipédiques de 12 x 5 x 1 mm découpés par électron-érosion dans un bloc monocristallin de nickel obtenu par tirage.

Un polissage chimique permet d'enlever toutes les particules de carbone dues à la décomposition du pétrole pendant le découpage. Le carbone est en effet une impureté gênante pour l'étude du nickel car il peut former des phases à la surface : la phase C(2 x 2) trouvée par de nombreux auteurs sur la face (110) du nickel est presque tout le temps attribuée au carbone, quelquefois au soufre.

La face active est polie mécaniquement au papier carbure de silicium de grosseur décroissante, puis à la pâte diamant sur un disque en feutre. Ces opérations sont exécutées en fixant la pastille sur un cylindre coulissant dans une bague en acier trempé et rectifié. De cette façon, on conserve le parallélisme des faces de la pastille et on évite la perte de l'échantillon pendant le polissage.

Ce travail préliminaire est suivi d'une attaque électrolytique pour enlever une couche d'environ 40μ , écaillée par le polissage mécanique ; nous ne donnerons pas ici d'autres détails sur le polissage des monocristaux. Signalons simplement qu'une vérification de l'orientation des plaquettes terminées sur diffractographe Siemens donne des désorientations maximales de 1 à 2° par rapport au plan cristallographique idéal.

B. Traitement des cristaux sous vide - Obtention de la "Surface propre".

Après le polissage électrolytique, le cristal est rincé plusieurs fois dans l'eau bidistillée, séché, pincé dans le porte-échantillon. Le thermocouple est soudé sur la face arrière de l'échantillon. Le diffracteur refermé, le vide est fait à l'aide des pompes primaires à adsorption puis par la pompe ionique qui est alors mise en marche. Un étuvage à 250° de l'ensemble pendant une douzaine d'heures permet de descendre à 10^{-9} Torr. Tous les filaments de la chambre (jauge, canon à ions, canon à électrons, analyseur de gaz) sont dégazés pendant que l'enceinte refroidit.

Pour obtenir le diagramme de la surface propre du nickel, on doit décontaminer le monocristal des gaz qui sont dissous, pour éviter leur rediffusion pendant les expériences. On doit aussi nettoyer la surface de toutes les impuretés phys^{si}orbées ou chimisorbées : pour cela le cristal est chauffé par effet Joule à 800° pendant une journée.

Le carbone encore présent en surface est ensuite brûlé en faisant une légère entrée d'oxygène sur le cristal chaud. La quantité d'oxygène à mettre en jeu est assez critique car il faut éviter de former une couche superficielle organisée d'oxyde de nickel qu'il est ensuite très difficile d'éliminer. Une entrée d'hydrogène est ensuite faite pour réduire l'oxygène adsorbé à la surface du monocristal. Les entrées d'oxygène et d'hydrogène sont renouvelées plusieurs fois.

On ne peut pas obtenir le diagramme type de la "surface propre" sans procéder à un bombardement ionique sous argon. A cet effet, l'appareil est rempli d'argon à 10^{-6} Torr. Le bombardement ionique, perpendiculaire à la surface, dure 10 minutes avec une intensité de 10 μ A, la tension d'accélération étant de 120 V. Le faisceau est légèrement divergent avec une section de 50 mm² à la sortie de la lentille.

Un léger chauffage est nécessaire après le bombardement pour faire partir les atomes d'argon de la surface et pour obtenir le diagramme de la surface propre.

Nous avons utilisé les trois plans (100) (110) et (111) d'un cristal de nickel.

a) Sur la face (100) :

Le diagramme de la surface propre tel que celui de la Planche 1 est relativement facile à obtenir : lorsque le nickel est de bonne qualité avant introduction dans l'appareil, on peut obtenir ce diagramme de suite après un étuvage à 800° de l'échantillon pendant plusieurs heures. Un bombardement ionique n'est pas nécessaire.

L'action de l'oxygène sur cette face a bien été celle décrite par GERMER et HARTMAN (1960) : d'abord des bandes étroites // à la direction (110) de la surface lorsqu'on opère avec peu d'oxygène et que l'on chauffe légèrement; une plus grande exposition donne le diagramme d'un oxyde NiO qui s'enlève à haute température (plus de 900°).

b) Sur la face (111) :

Le diagramme de la surface propre, dans ce cas est très facile à obtenir ; le bombardement ionique à l'argon augmente seulement un peu la brillance des taches. L'oxygène peut être adsorbé en une couche de plusieurs molécules d'épaisseur ; il n'y a pas de

structure tant que l'on ne chauffe pas la préparation. Vers 125°C, des structures complexes apparaissent; appelées structures Q par GERMER, SCHEIBNER et HARTMAN (1960).

c) Sur la face (110) :

C'est la face la plus dure à nettoyer. Le bombardement ionique est obligatoire pour obtenir le diagramme de la "face propre", les impuretés donnant un diagramme (Photo 1, Planche 2) de type $C(2 \times 2)$ présentant des taches en $(\frac{1}{2} \frac{1}{2})$. Cela suppose une structure superficielle centrée avec des paramètres doubles, $2a$ et $2b$, provoquée par une impureté adsorbée. Cette structure est très stable. L'action des ions Argon pendant une dizaine de minutes, suivi d'un léger chauffage, permet de trouver la surface propre (Photo 2, Planche 2).

L'action de l'oxygène est montrée par le diagramme 3 (Planche 2). Le diagramme 4 est généralement attribué au soufre.

La difficulté de retourner à la surface propre entre chaque expérience, -il faut nécessairement un bombardement à l'argon-, montre que la face (110) du nickel est la plus active.

3 - 2 - 2 - ACTION DE L'HYDROGENE MOLECULAIRE :

Faces 100 et 111 :

L'hydrogène ne semble pas donner de nouvelles phases sur ces faces, malgré les nombreux essais effectués tant à basse qu'à haute température. Déjà GERMER-SCHEIBNER et C. D. HARTMAN (1960) n'avaient pu déceler de diagramme de diffraction dû à l'hydrogène sur la face (111); ceci est peut-être dû au fait que l'hydrogène ne contribue que faiblement à la diffraction et n'est pas visible dans ces conditions.

Face 110 :

GERMER et MAC RAE (1962) ont observé avec l'hydrogène une structure (1 x 2). Il ne nous a pas été possible de mettre en évidence cette structure.

3 - 2 - 3 - ACTION DES IONS HYDROGENE :

W. PALCZEWSKA et A. FRACKIEWICZ (1966) ont montré que l'hydrogène atomique et les protons produits dans une décharge haute fréquence saturaient le nickel. Dans leur cas la quantité d'hydrogène ainsi introduite dans le métal correspondait à la quantité nécessaire à former l'hydrure. BARANOWSKI (1953) a aussi étudié l'hydrure de nickel formé par chargement cathodique. Le bombardement ionique paraît plus adapté dans le cas de la diffraction des électrons lents : une décharge haute fréquence demande de grandes quantités d'hydrogène, rendant problématique le réamorçage des pompes ioniques et le chargement cathodique est impensable pour des raisons de propreté.

Pendant le bombardement, l'échantillon est maintenu à - 120° afin de stabiliser certaines phases superficielles intermédiaires.

a) Sur la face (111) du nickel :

L'action des ions hydrogène, même pendant de longues durées n'a pas amené de changement de diagramme. Toutes les expériences sur cette face ont été négatives.

Tout au plus avons-nous pu remarquer un léger facetting lorsqu'on augmente la durée. On note aussi le phénomène de recouvrement de la surface par une couche vraisemblablement orientée d'hydrogène qui s'en va au moindre chauffage comme dans le cas de la face (100).

b) Pour la face (100) :

Dans le domaine de température de -10° , -30° après introduction de l'hydrogène à une pression 10^{-6} on observe une structure de type $(\frac{1}{2} \times \frac{1}{2})$ déjà mise en évidence par de nombreux auteurs. Cette structure semble due à l'adsorption régulière de l'hydrogène moléculaire sur la face (100).

En maintenant la température légèrement au dessous de -30° , on observe au bout de 10 minutes^{de} fonctionnement un élargissement de certaines taches du diagramme; le phénomène d'élargissement évolue en fonction du potentiel d'accélération des électrons : les taches fines deviennent floues et inversement. Ce phénomène est lié aux facettes produites par les ions sur la surface du métal.

Une augmentation de la durée de bombardement de la surface par les protons donne ensuite une augmentation notable du fond continu et une disparition progressive de certaines taches du diagramme montrant un réseau réciproque à paramètres doubles. Voir planche N°1 (Figure 1 à 4).

Il est à noter qu'un chauffage rapide vers 100° de la surface ainsi préparée donne un retour quasi immédiat au diagramme de la surface propre. (P. MICHEL 1969).

c) Pour la face (110) :

Le mode opératoire a été sensiblement le même que pour la face (100) sinon qu'entre chaque série d'expériences, nous sommes obligés de faire de légers bombardements ioniques à l'argon pour retrouver la surface propre.

En dehors de la structure généralement admise (GERMER et MAC RAE) nous avons obtenu une structure plus complexe qui donne le diagramme N° 2 - Planche 3. Le bombardement ionique dure environ 10mn, avec un courant ionique de quelques microampères. Lorsque la pression

est redescendue à 10^{-9} Torr en arrêtant l'entrée d'hydrogène, il suffit d'un très léger chauffage de l'échantillon pour voir le diagramme : en effet immédiatement après le bombardement par les protons, on observe principalement un fond continu intense qui masque le diagramme. On peut admettre que ce fond continu est dû à des molécules d'hydrogène formées à la surface du nickel par recombinaison des protons et physiosorbées sur cette surface. Ces molécules sont peu liées : un léger chauffage fait disparaître cette couche et par conséquent le fond continu et permet de voir le diagramme de la structure superficielle formée par l'hydrogène plus fortement lié.

INTERPRETATION DES RESULTATS

- 4 - 1 - PROBLEMES THEORIQUES
- 4 - 2 - THEORIES A PARTIR DE LA STRUCTURE DE BRANDE
- 4 - 3 - THEORIES DE DIFFRACTION MULTIPLE
- 4 - 4 - THEORIES TENANT COMPTE DES PROCESSUS INELASTIQUES
- 4 - 5 - INTERPRETATION DES DIAGRAMMES OBSERVES

4 - 5 - 1 - SUR LA FACE (100) DU NICKEL

4 - 5 - 2 - SUR LA FACE (110) DU NICKEL

4 - INTERPRETATION DES RESULTATS

4 - 1 - PROBLEMES THEORIQUES

L'interprétation de nos résultats se heurte aux mêmes difficultés que celles présentées par toutes les études d'adsorption aux électrons lents :

Le facteur de diffusion des atomes adsorbés, atomes légers comme l'hydrogène, l'oxygène, le carbone est en général très inférieur à celui des atomes du substrat.

De ce fait la contribution de ces atomes à l'intensité diffractée est théoriquement presque négligeable. Or sur la face (100) du nickel, par exemple, les taches dues, d'après GERMER et MAC RAE, soit à l'oxygène, soit au carbone, ont à faible tension une intensité comparable à celle des taches provenant de la surface propre.

Diverses théories ont été avancées pour tenir compte de ces pics non prévus. Nous allons les passer succinctement en revue. On peut les classer en trois groupes d'après leur type d'approche physique :

- *Théories à partir de la structure de bande*
- *Théories de diffraction multiple,*
- *Théories tenant compte des processus inélastiques.*

4 - 2 - THEORIES A PARTIR DE LA STRUCTURE DE BANDE :

(BOUDREAUX, HEINE (1967), CAPART(1969) Elles consistent à calculer la fonction d'onde des électrons séparément dans le vide et dans le volume du cristal et en faisant le raccordement à la surface, le cristal étant considéré comme un ensemble parfait semi-infini, avec un potentiel triplement périodique jusqu'en surface. On tient compte de sa structure de bande qui présente des niveaux d'énergie interdits. La fonction d'onde dans le vide est la somme des ondes

planes des électrons incidents et réfractés. La fonction d'onde dans le cristal est représentée par les fonctions d'onde de Bloch. Cette théorie peut donner une explication des pics de BRAGG secondaires.

Dans ce modèle la surface ne joue aucun rôle, à part son rôle de séparation entre le vide et le cristal; elle est prise idéalement plane alors qu'il existe des défauts, marches et peut contenir des atomes adsorbés. De plus on a pris un potentiel triplement périodique jusqu'en surface, alors qu'elle introduit une perturbation, il faudrait donc prendre dans ce cas un potentiel local.

Cette théorie est insuffisante car les paramètres caractérisant la surface n'y sont pas introduits comme paramètres fondamentaux.

4 - 3 - THEORIES DE DIFFRACTION MULTIPLE :

(MAC RAE (1967) KAMBE) La diffraction multiple revient à considérer l'onde effective incidente sur un atome comme étant la somme de l'onde primaire incidente et de toutes les ondes diffusées par les autres atomes.

On prend pour les atomes du cristal un potentiel à symétrie sphérique et entre eux un potentiel constant. Dans ce cas, les pics supplémentaires ont leur origine dans l'interférence des ondes de propagation de contribution différente.

Les résultats de cette théorie sont plus satisfaisants et donnent une image ressemblant aux résultats expérimentaux. Mais elle ne tient pas compte des processus inélastiques.

4 - 4 - THEORIES TENANT COMPTE DES PROCESSUS INELASTIQUES :

(DUKE, TUCKER)(1969) DUKE signale l'importance des effets inélastiques subis par les électrons de faible énergie, notamment les interactions coulombiennes, électron-électron, qui vont agir sur un

électron lent envoyé dans le cristal, considéré comme un réseau d'ions baignant dans un fluide uniforme d'électrons.

DUKE (1969) tient aussi compte de la perturbation produite par la surface en utilisant un potentiel local, modifiant le potentiel des ions proches de la surface: Le calcul est fait sur quelques couches seulement, comme dans la théorie de la double diffraction, le faible pouvoir de pénétration des électrons étant dû aux processus inélastiques. Cette théorie récente paraît être la meilleure car elle donne des résultats valables.

Ainsi, bien que la technique des électrons lents soit au point, la théorie rencontre des difficultés. Il semble qu'une solution serait trouvée en tenant compte de l'influence des électrons qui ont subi des effets inélastiques (interaction de type électron-électron, électron-plasmon, électron-phonon) sur les "électrons élastiques".

Reconstruction :

A ces problèmes théoriques se greffent les problèmes de la reconstruction des surfaces que GERMER et MAC RAE ont soulevés dès 1962. En effet, l'intensité des taches dues à l'adsorbé est du même ordre de grandeur que celle des taches du diagramme normal, malgré la différence de facteur de diffusion entre les deux types d'atomes en présence.

GERMER et MAC RAE en ont conclu que ce ne sont pas les atomes adsorbés qui sont responsables de ces interférences, mais des atomes du substrat qui ont été déplacés lors de l'adsorption gazeuse. La surface se "reconstruit".

Une polémique s'est engagée à ce sujet. Ainsi, BAUER (1966) a réfuté cette hypothèse de la façon suivante: Le diagramme Ni (110) C(2x2) peut s'expliquer en admettant que ce sont les atomes adsorbés qui diffractent, car ces atomes peuvent avoir un facteur de diffusion non négligeable, si on les considère comme partiellement ioniques.

Cependant, la surface partiellement reconstruite n'est pas complètement réfutée par BAUER : elle pourrait apparaître dans des systèmes tels que cuivre sur nickel ou cuivre sur tungstène lorsque la liaison entre adsorbé et substrat est voisine de la liaison entre atomes du substrat et lorsque les atomes sont de taille voisine, ce qui n'est pas le cas de la liaison nickel-hydrogène.

MAY (1969) a proposé un mécanisme de reconstruction : l'adsorption se ferait préférentiellement sur les défauts (marches, lacunes). La molécule incidente s'adsorbe en libérant de l'énergie (adsorption exothermique) : une partie de cette énergie est utilisée pour créer des paires qui ont, temporairement, une grande énergie cinétique parallèlement à la surface ; ces paires se déplaceront le long de la surface jusqu'à ce qu'elles aient cédé cet excès d'énergie au substrat.

Plus récemment, DUCROS (1968) a présenté un modèle de surface relaxée en disant que l'adsorption doit modifier la position des atomes du métal → surface relaxée d'après le travail de FEUCHTWANG sur la configuration d'équilibre d'un cristal semi infini. Il décrit le déplacement des atomes de surface par rapport à leur position d'équilibre idéale par la superposition linéaire de modes de déformation sinusoïdaux de la forme :

$$\Delta \gamma_n = A \cos 2 \pi k \delta_n$$

k = vecteur d'onde du mode de déformation

A = amplitude

γ_n = position idéale d'un atome non relaxé

si $k = 0$ → déplacement d'ensemble de la couche atomique de surface

$k \neq 0$ ondulation de la couche superficielle que l'on aurait dans le cas d'un gaz adsorbé sur la surface propre.

Cela entraîne une contribution dans la diffraction des atomes du métal, en même temps que les atomes adsorbés sous forme de taches supplémentaires.

L'intensité des taches supplémentaires peut être grande même si le facteur de diffusion des atomes adsorbés est faible, sans avoir pour autant une surface reconstruite.

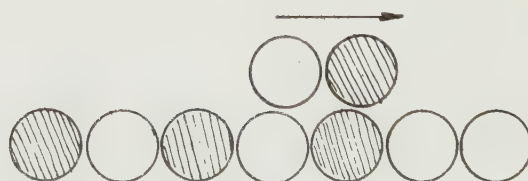
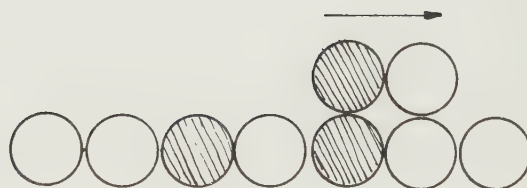
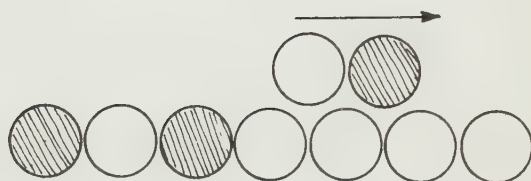
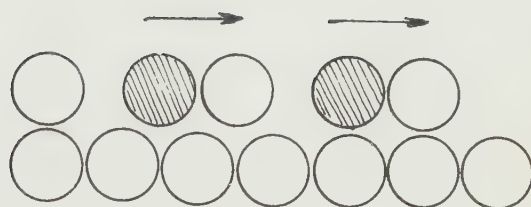
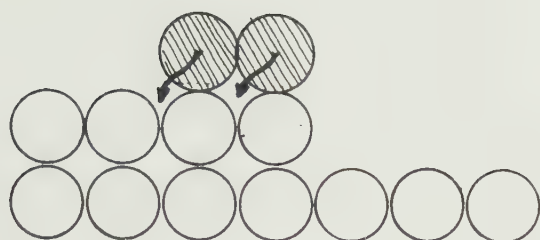
Cette façon de raisonner peut expliquer certains diagrammes de diffraction comportant des satellites (faible anharmonicité dans les modes de déformation).

En résumé, on peut dire que le terme "reconstruction" est utilisé pour définir plusieurs phénomènes différents :

- *Une égalisation de la surface, les atomes des marches comblant les lacunes,*
- *Un réarrangement de la matière dans la dernière couche d'atomes comme le préconisent GERMER et MAC RAE*
- *Un léger gonflement de la dernière couche dans le sens de la normale dû à la présence d'atomes plus petits.*
- *Une relaxation de surface.*

Chacune de ces théories n'est pas à rejeter en bloc, elles présentent chacune des hypothèses valables et on peut se contenter de dire que la diffraction des électrons lents donne la périodicité de la structure superficielle mais pas la distribution des atomes dans cette périodicité.

De toutes façons, il nous semble que dans le cas d'une surface métallique préparée par polissage électrolytique la surface est loin d'être une face plane au sens mathématique du terme. Toutes les études faites jusqu'à ce jour sur des échantillons métalliques ont été réalisées sur des faces présentant une forte ondulation. Nous reparlerons de ce problème au cours du dernier chapitre traitant de l'état de surface des cristaux de nickel que nous avons utilisés.



DIFFERENTES POSSIBILITES DE RECONSTRUCTION

(d'après MAC RAE)

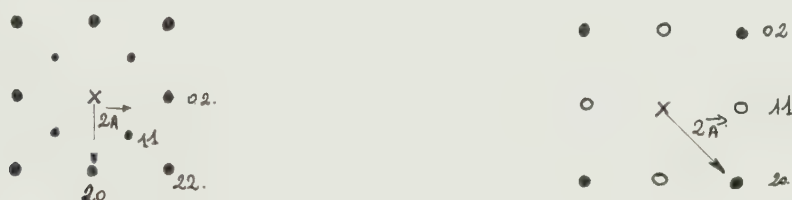
4 - 5 - INTERPRETATION DES DIAGRAMMES OBSERVES :

Devant la complexité des problèmes théoriques posés par la diffraction des électrons lents et le fait que nous ne possédons pas de dispositif permettant la mesure des intensités, nous nous limiterons à une interprétation purement cristallographique des diagrammes observés.

4 - 5 - 1 - SUR LA FACE (100) DU NICKEL

Sur la face (100) du nickel, l'action des ions hydrogène se manifeste de la manière suivante (Planche 1) :

Sur le diagramme de la surface propre, les taches 11 disparaissent complètement ; l'intensité des taches 20 et 02 diminue sensiblement. Seules les réflexions 22 conservent la même intensité.



Un fond continu important masque progressivement les réflexions lorsque le temps de bombardement augmente.

On peut indexer le diagramme 4 comme s'il s'agissait d'un réseau réciproque correspondant à une structure de type NaCl, en se basant sur les intensités que donnerait une telle structure aux électrons rapides. Les relations entre les mailles sont alors :

$$2\vec{A}' = 2\vec{A} + 2\vec{B} \longrightarrow 2A' = 2A\sqrt{2}$$

$$\frac{2}{a'} = \frac{2\sqrt{2}}{a} \quad \Rightarrow \quad a' = \frac{a\sqrt{2}}{2}$$

Compte tenu de la tension d'accélération, on peut considérer que la couche sous-jacente participe de manière non négligeable à la diffraction. On peut alors envisager le mode d'adsorption suivant :

- Les protons remplissent d'abord les lacunes octaédriques ouvertes. L'empilement obtenu est alors celui de la structure de l'hydrure NiH_x .
- La répartition du potentiel en surface favorise alors une localisation de l'hydrogène sur les positions tétraédriques. On sait également que cette position permet la migration d'atomes interstitiels dans une structure cubique à faces centrées.

Dans cette hypothèse, on obtient alors une répartition régulière des atomes d'hydrogène en surface selon un réseau à maille carrée de paramètre égal à :

$$\frac{a'\sqrt{2}}{2} = \frac{a}{2}$$

- Au stade suivant, l'hydrogène viendrait occuper les positions $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, au-dessus des lacunes octaédriques. On obtiendrait alors un empilement de type cubique centré égal à 1,76 Å.

Cette hypothèse est en accord avec le diagramme observé. Le fond continu qui apparaît ensuite suggère que les atomes d'hydrogène se répartissent d'une manière quelconque sur la surface. De plus, l'agitation thermique devient alors certainement prépondérante.

4 - 5 - 2 - SUR LA FACE (110) DU NICKEL*(Cliché N° 2 planche III)*

On peut donner à ce diagramme l'interprétation suivante : c'est une superposition de deux diagrammes correspondant aux structures C (2 x 2) et (2 x 1). Cela donne à penser que nous sommes en présence de deux domaines suffisamment petits pour que la diffraction des électrons se fasse simultanément sur ces deux régions de structure différente.

Ces structures seraient dues à l'impureté déjà responsable du cliché (N° 1 planche 3) c'est à dire du carbone ou du soufre ; le nickel contient 30 ppm de carbone qui peut diffuser en surface ; le soufre proviendrait de l'écran fluorescent. Cette impureté serait revenue pendant le bombardement ionique. L'hydrogène aurait provoqué la formation des domaines de structure C (2 x 2) et (2 x 1). Ces deux structures sont représentées sur le schéma (N° 3) dans l'hypothèse de la surface non reconstruite.

Nous voyons qu'elles sont très voisines et qu'elles peuvent se déduire l'une de l'autre par la translation des impuretés d'une rangée sur deux. Le bombardement ionique est donc capable de provoquer cette translation. D'autre part, l'arrangement C (2 x 2) est plus stable que l'arrangement (2 x 1), ce domaine va donc s'agrandir au dépend de l'autre lorsqu'on aura arrêté le bombardement et quand la température diminuera. C'est ce que l'on constate : le diagramme (N° 2 planche 3) tend à redonner le diagramme (N° 1 planche 3).

En résumé, les ions hydrogène sont beaucoup plus actifs sur le nickel que l'hydrogène gazeux.

**DIFFRACTION ET MICROSCOPIE
ELECTRONIQUE PAR REFLEXION**

5 - 1 - INTRODUCTION

5 - 2 - RESULTATS OBTENUS

a) FACE (111)

b) FACE (110)

c) FACE (100)

5 - ETUDE PAR DIFFRACTION ET MICROSCOPIE

ELECTRONIQUE PAR REFLEXION (100 KV)

5 - 1 - INTRODUCTION

L'interaction d'une surface avec un faisceau d'électrons lents ne donne que peu d'informations sur l'état de surface. Il nous a semblé intéressant de compléter nos travaux précédents à l'aide de la diffraction et de la microscopie par réflexion des électrons rapides sur la surface.

Le microscope électronique est couramment utilisé en transmission. Les échantillons doivent être amincis pour devenir transparents aux électrons. La surface, dans ce cas, n'est pas directement accessible. Deux méthodes sont utilisées pour la visualiser: soit par réplique, soit par réflexion. Par réplique, on entend toutes les méthodes consistant à prendre une empreinte de la surface dans une matière plastique et à l'ombrer. La réflexion par contre consiste à faire défléchir le faisceau incident du microscope sur la préparation et à observer les électrons rediffusés à travers les lentilles: objectif, intermédiaire et projectif. Un schéma du trajet des électrons est donné (Figure 5).

Le microscope électronique que nous avons utilisé possède dans ces conditions un pouvoir séparateur de 200 Å.

Un essai au microscope à balayage dont le pouvoir séparateur, et surtout le contraste, ne sont pas plus élevés, fournit des résultats bien moins intéressants. En effet, la méthode de réflexion utilisée donne une image déformée de la surface. Mais l'angle d'incidence relativement faible (de l'ordre de 10° à 15°) amplifie fortement les ondulations de la surface et conduit par conséquent à des résultats supérieurs.

Les clichés de diffraction électronique par réflexion sont obtenus lorsque les électrons tombent sur une surface sous un angle

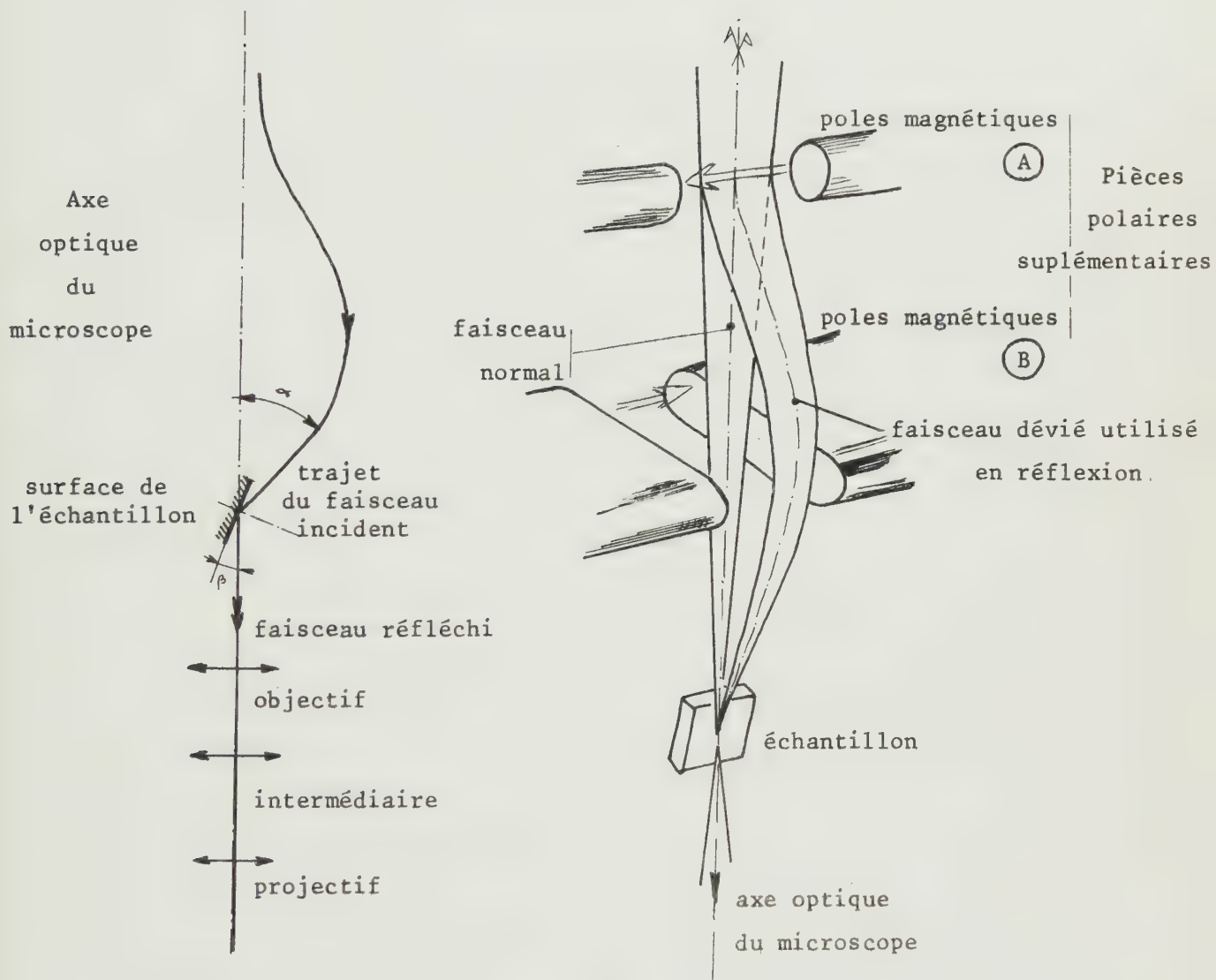


FIGURE N°5

Montage du microscope électronique en réflexion

très faible. Cette manière d'opérer donne des renseignements intéressants sur l'état de surface. Une surface rigoureusement plane donne dans ces conditions un diagramme présentant des traînées dans la direction normale car la pénétration des électrons perpendiculairement à la surface est faible. Pour un angle de 2° , la pénétration normale est approximativement de $10 \text{ \AA}$ dans le cas du nickel.

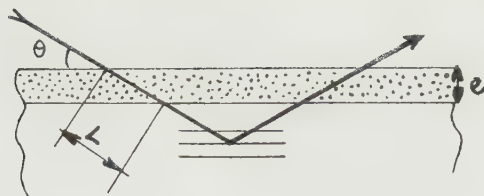
Une surface présentant des vallonements de faible amplitude tels que ceux donnés par le polissage électrolytique produira des interférences bien plus nettes ce qui permet de déterminer les deux paramètres se trouvant dans la surface du nickel.

Enfin une face très rugueuse comme celle obtenue par attaque chimique donne des interférences très nettes : en réalité les clichés donnés dans ces conditions peuvent être considérés comme obtenus par transmission à travers les aspérités de la surface. Suivant le cas considéré la mise en évidence d'un film superficiel est très différente.

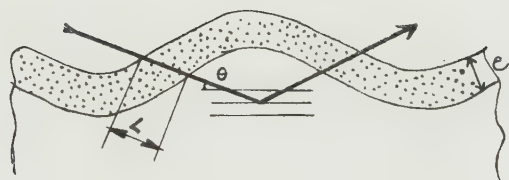
Dans le premier cas, le trajet relativement long des électrons permet de mettre en évidence les interférences d'un film de $10 \text{ \AA}$ environ ; dans le deuxième cas il faut un film d'au moins $50 \text{ \AA}$, et enfin dans le dernier cas le film superficiel ne commence à diffracter que pour une couche d'au moins $150 \text{ à } 200 \text{ \AA}$ (Voir fig6).

5 - 2 - RESULTATS OBTENUS :

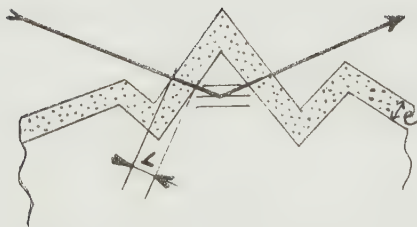
Dans notre cas, les échantillons ont été découpés pour pouvoir entrer dans le porte-échantillon du microscope, puis chargés dans le diffracteur à électrons lents avec le canon à ions pendant des temps variant entre 20 et 30 heures avec tension d'accélération de 120 V et un courant ionique de $2 \mu \text{ A}$. Après chargement, les échantillons sont transférés immédiatement dans le microscope. L'échantillon reste à la pression atmosphérique au maximum pendant cinq minutes afin d'éviter le plus possible les pollutions éventuelles. Les résultats obtenus sont très différents suivant l'orientation du monocristal :



Surface plane: $e = 10 \text{ \AA}$



Surface métallique après polissage electrolytique: $e = 50 \text{ \AA}$



Surface rugueuse: $e = 150\text{-}200 \text{ \AA}$

FIGURE N° 6. (D'après RAETHER)

a) Sur la face {111}

La diffraction électronique rasante ne montre aucune modification sur cette face. On observe seulement le diagramme du nickel pur (Voir Photo). Il présente des lignes modulées caractéristiques d'une surface bien polie où la pénétration des électrons est faible. Aucun diagramme supplémentaire n'a été observé. Ceci est en accord avec les résultats des électrons lents.

La microscopie par réflexion ne montre également aucun changement notable sauf éventuellement, après action prolongée des ions, un léger facetting.

b) Sur la face {110}

Dans ce cas on observe, superposé au diagramme du nickel formé de taches allongées, des réflexions diffuses, faibles, correspondant à une phase de paramètre légèrement supérieur au nickel (3,70 Å).

Le fait que les réflexions du nickel perpendiculaires soient discrètes indique que la pénétration dans la direction à la surface est déjà notable.

Par contre, l'action des ions ne semble pas donner de modifications notables de la surface en observation microscopique. Ceci est en bon accord avec les résultats de la diffraction. La couche superficielle d'hydrure a une épaisseur d'environ 50 Å. Toutefois cette phase n'est pas présente sur toute la surface de l'échantillon.

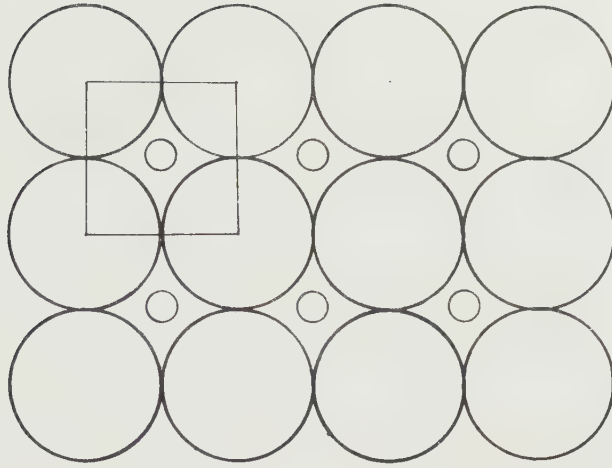
c) Sur la face {100}

Localement on observe un diagramme de taches diffuses correspondant à une phase tridimensionnelle de paramètre voisin de 3,70 Å. Le diagramme du nickel n'est alors absolument plus perceptible.

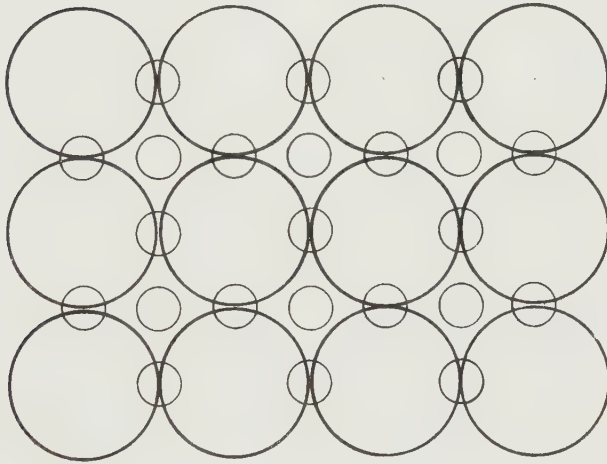
La dimension et la forme des réflexions montrent que le composé doit être finement divisé sur une épaisseur suffisante pour faire intervenir la 3ème condition de V. LAUE. D'après la forme des interférences on peut admettre que le composé superficiel formé présente des cristaux dont les dimensions latérales sont de l'ordre de 5 à 6 mailles, soit environ 20 Å. L'observation de ces diagrammes nouveaux n'est possible que pendant un temps assez court (quelques heures). On retrouve ensuite après leur disparition, les diagrammes correspondant au nickel pur, présentant des réflexions plus modulées que sur l'échantillon dans son état original. L'instabilité de cette phase ainsi que son paramètre (3,70 Å) peuvent nous permettre de l'identifier à l'hydrure dont l'existence et la structure sont bien connues.

Les observations confirment la présence d'un composé divisé en surface, en microscopie, du cristal comme le montrent les photos 1 et 2 prises avant et après action des ions hydrogène : d'abord régulière et vallonnée, la surface s'est couverte de petits points que l'on attribue à l'hydrure (la photo a un grandissement d'environ 1000) on constate aussi une attaque en profondeur qui laisse supposer un facetting important.

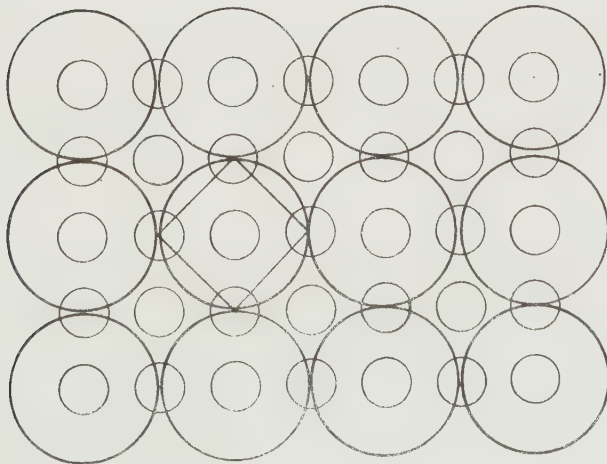
Ceci est en accord avec nos observations. En effet, l'absence de phase sur la face (111) s'explique par le fait qu'elle présente en surface les lacunes tétraédriques du réseau du nickel. Par contre la formation d'une couche relativement épaisse d'hydrure sur la face (100) correspond à la présence de lacunes octaédriques ouvertes sur ce plan. Cette orientation, dans la structure cubique à faces centrées du nickel semble particulièrement favorable à la formation de l'hydrure.



1. Lacunes octaédriques

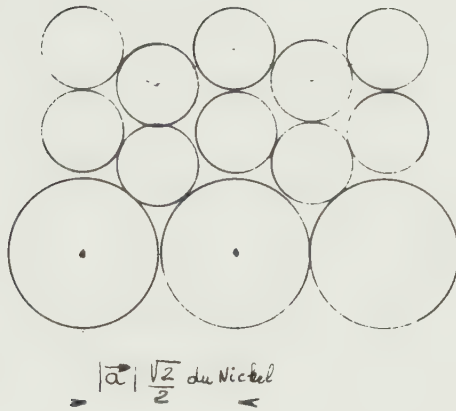


2. Lacunes tétraédriques

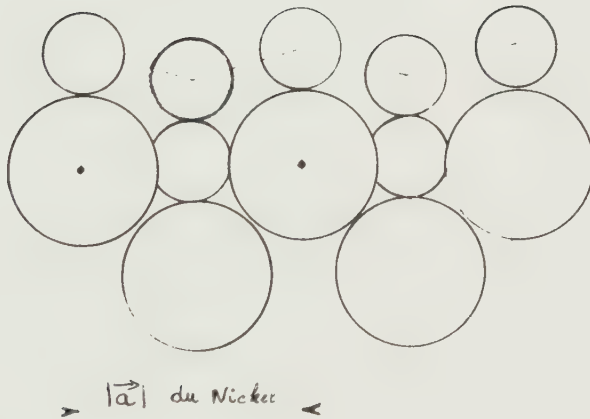


3. Recouvrement total

FACE (100)



Lacunes tétraédrique
Direction [110]



Lacunes octaédriques
Direction [100]

RECOUVREMENT PAR L'HYDROGENE - COUPE

RESUME

RESUMÉ

Dans le présent travail nous avons étudié l'interaction des différentes faces d'un cristal de nickel avec un faisceau de protons.

Au début de ce travail nous avons rendu opérationnelle une installation de diffraction d'électrons de faible énergie réalisée dans un Laboratoire avec l'aide du C.N.R.S. Nous avons modifié le support de l'échantillon afin de pouvoir refroidir la préparation jusqu'à des températures voisines de celle de l'azote liquide. Nous avons également modifié le canon à électrons, réalisé une rampe d'introduction de gaz purs et imaginé, construit et mis au point un canon à protons pouvant fonctionner dans de bonnes conditions dans des vides de 10^{-7} mm de mercure.

Puis nous avons étudié les faces (100) (110) (111) d'un cristal de nickel soumis à l'action d'un faisceau de protons de faible énergie, à basse température. Sur la face (100) nous avons trouvé une phase de structure bidimensionnelle du type $(\frac{1}{2} \frac{1}{2})$. Cette phase s'organise au cours d'un bombardement prolongé (plusieurs heures). Elle devient alors visible aux électrons rapides (100 KV) sous incidence rasante. Cette phase nouvelle nous paraît issue d'une organisation superficielle de la couche de nickel sous forme d'hydrure. Elle est instable et disparaît rapidement lors d'un échauffement vers 80°C ou au bout de quelques heures.

Sur la face (110) nous avons trouvé deux phases instables présentant des périodicités bidimensionnelles (2×2) et (2×1) , la première de ces phases étant connue. Nous avons toujours constaté la simultanéité de ces deux types de diagrammes.

La diffraction des électrons rapides nous a permis de retrouver sur la face (110) après bombardement prolongé aux protons, un diagramme superposé à celui du nickel présentant le paramètre de l'hydrure instable ($a = 3,72 \text{ \AA}$). Sur la face (111) nous n'avons

observé aucune phase d'adsorption quelle que soit la durée de l'action des protons ou quelle que soit la température à laquelle nous avons opéré. La seule modification de l'échantillon a résidé dans l'apparition d'une rugosité superficielle (facetting).

Nous avons montré dans ce travail que l'action des protons sur différentes faces d'un cristal de nickel était essentiellement différente de celle de l'hydrogène. Nous avons également donné la preuve qu'une étude comparative effectuée à la fois avec des électrons de faible énergie (LEED) et des électrons rapides (RHEED) pouvait mener à une compréhension meilleure des phénomènes observés lors de la formation de phases d'adsorption sur les faces d'un cristal métallique.

APPENDICE

GENERALITES SUR LA DIFFRACTION DES ELECTRONS LENTS

I - DEFINITIONS

Les premiers diagrammes de diffraction d'électrons lents ont été obtenus par DAVISSON et GÉRMER en 1927. Cette expérience a confirmé la relation de LOUIS de BROGLIE, base de la mécanique ondulatoire :

$$\lambda = \frac{h}{m v}$$

$$\lambda = \sqrt{\frac{150,3}{V}}$$

h = cste de Planck.

m = masse de l'électron

v = vitesse de l'électron

V = potentiel accélérateur (Volts)

λ = longueur d'onde associée (angströms).

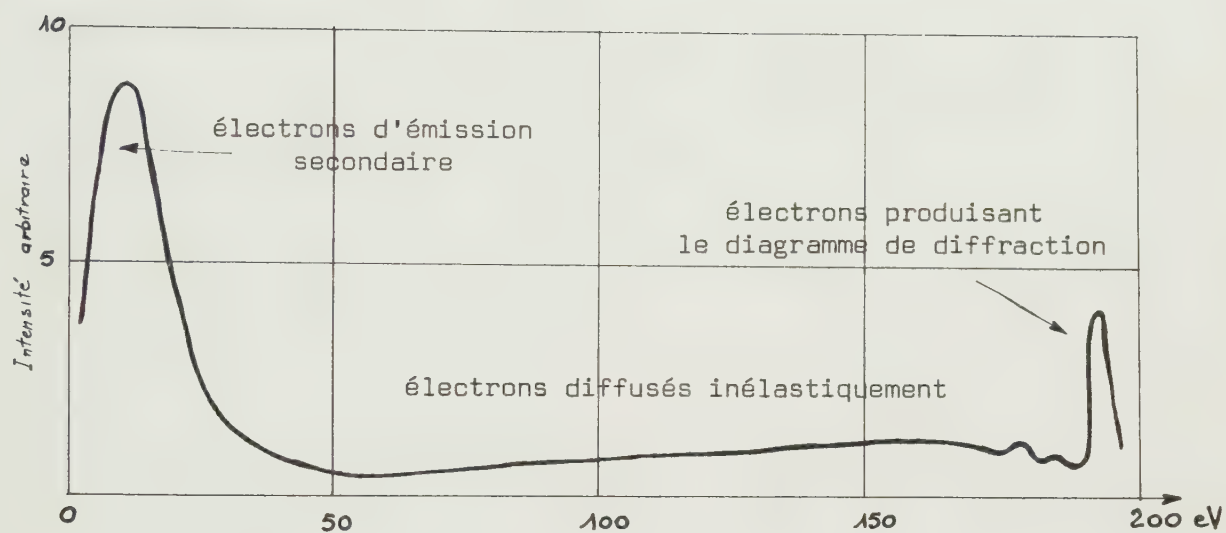
A partir de ces relations, LANDER et MORISSON ont divisé le domaine d'énergie des électrons lents en trois classes :

- $V < 30$ v ou $\lambda > 2,5$ Å. La longueur d'onde est en général supérieure à la distance interatomique. Dans ce cas il n'y aura qu'un seul faisceau réfléchi possible et la théorie cinématique est inapplicable : le potentiel de surface et les niveaux d'énergie permis et interdits du cristal sont prépondérants.
- V entre 30 et 300 v ou λ de 2,2 à 0,7 Å. C'est le domaine des électrons lents le plus utilisé pour les études de surface : les longueurs d'onde sont de l'ordre de grandeur des distances atomiques et la diffraction n'intéresse que les premières couches superficielles.
- V entre 300 et 500 v. Les électrons pénètrent encore plus dans le cristal et la troisième condition de LAUE intervient.

Lorsqu'un faisceau d'électrons agit sur la matière :

$I = I_e$	f^2	$\left[\sum_a^{N_a-1} \sum_b^{N_b-1} \sum_c^{N_c-1} \exp 2\pi i \frac{(uh+vk+wl)}{d} \right]^2$
↑	↑	↑
Intensité diffusée par un électron	Facteur de dif- fusion de l'atome dans la maille	Différence de phase entre l'atome origine et l'atome (u, v, w)

G^2 Facteur de forme



Energie des électrons secondaires (en eV).

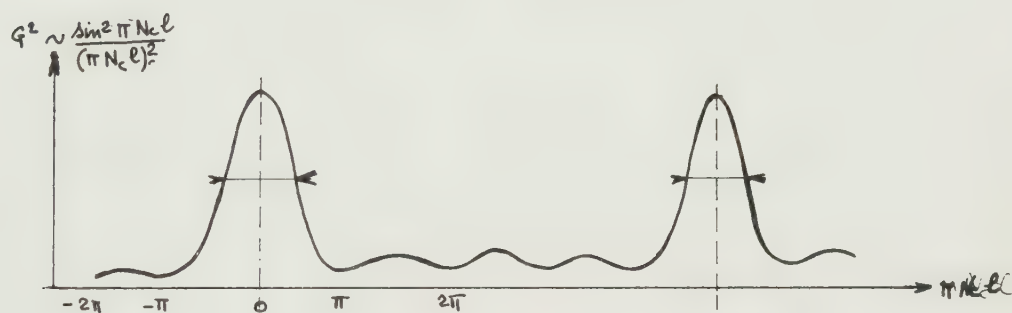
Spectre d'énergie d'électrons rétrodiffusés sous l'effet d'électrons
incidentes de 190 V.

(G^2) peut s'écrire (en décomposant chaque terme et en remarquant que c'est le produit de 3 progressions géométriques) :

$$G^2 = \frac{\sin^2 \pi N_a h}{\sin^2 \pi h} \times \frac{\sin^2 \pi N_b k}{\sin^2 \pi k} \times \frac{\sin^2 \pi N_c l}{\sin^2 \pi l}$$

Cette fonction est maximum pour h, k, l entiers ; on retrouve la condition de réflexion sélective ; les maxima vont correspondre aux noeuds du réseau réciproque.

La fonction (G^2) peut se représenter ainsi dans le cas d'une seule variable : $G^2 = \frac{\sin^2 \pi N_c l}{\sin^2 \pi l}$



Les domaines de réflexion qui sont caractérisés par la largeur des pics à mi-hauteur vont varier suivant les valeurs de N_a , N_b , N_c .

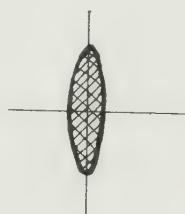
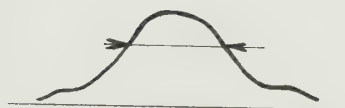
- Si N_a , N_b , N_c sont grands, comme dans le cas des électrons rapides et des rayons X qui pénètrent dans le cristal, les 3 conditions de LAUE interviennent. Le domaine de réflexion est étroit et le noeud réciproque sera un point.



- Si N_a, N_b, N_c sont petits, le domaine de réflexion devient plus large et le noeud réciproque sera une tache.



- Si $N_c < N_a, N_b$, le volume diffractant sera une plaquette comme dans le cas des électrons lents. Le domaine de réflexion sera très large dans cette direction; la tache du réseau réciproque deviendra un ellipsoïde.

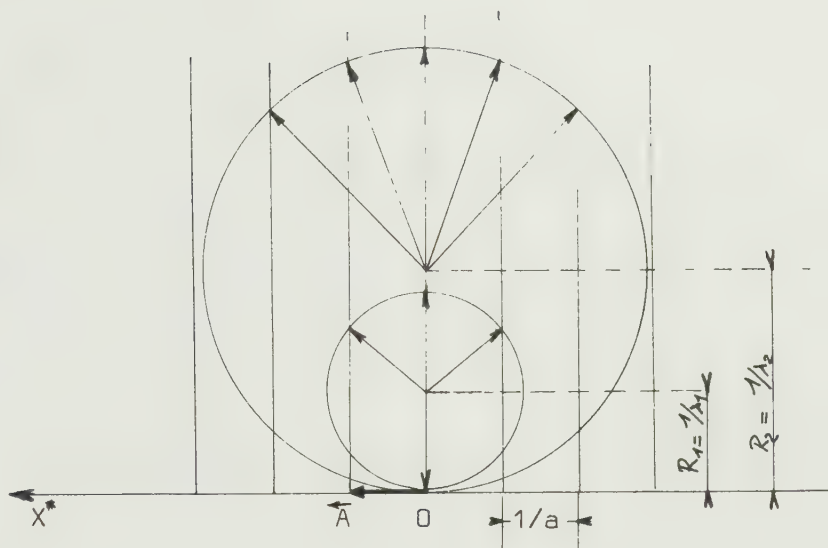


- Si $N_c \ll N_a, N_b$, les ellipsoïdes seront très allongés et à la limite nous aurons une aiguille; la diffraction ne se fera que par le plan de la surface suivant les deux premières conditions de LAUE.

Le réseau réciproque d'un plan d'atomes sera un ensemble de droites parallèles.

Aux électrons lents, cela s'observe pour des potentiels de 0 - 60 volts : l'intensité des taches ne varie pas. Au-dessus de cette valeur l'intensité varie, la modulation est de plus en plus forte lorsque la tension s'élève, cela indique que la troisième condition de LAUE commence à intervenir.

On peut donc représenter l'espace réciproque de la façon suivante :



L'intersection de la sphère d'EWALD avec les noeuds de l'espace réciproque donne la direction des rayons réfléchis. Les rayons réfléchis ayant un angle inférieur à 60° avec la normale au cristal tombent sur l'écran et donnent un diagramme observable par le hublot de l'appareil.

On peut calculer théoriquement les tensions nécessaires pour faire passer la sphère d'EWALD par les noeuds réciproques, sachant que :

$$R = \frac{1}{\lambda} \quad \text{et} \quad \lambda_R \sim \sqrt{\frac{150}{V_{\text{volts}}}}$$

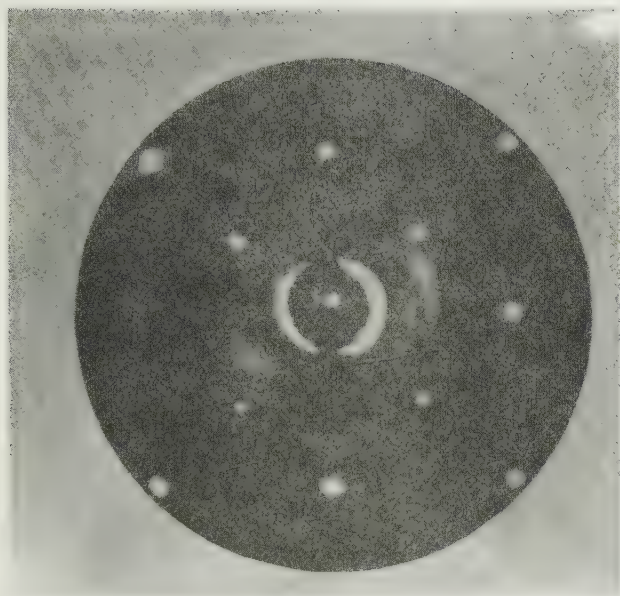
BIBLIOGRAPHIE

- BAUER (1966) - Surface Science, 5, 152.
- BARANOWSKI et SMIALOWSKI (1953) - J. Phys. Chem. Solids, 12, 206.
- BOUDREAUX et HEINE (1967) - Surface Science, 8, 426.
- CAPART (1969) - Surface Science, 13, 361.
- DAVISSON et GERMER (1927) - Phys. Rev., 30, 705.
- DUCROS (1968) - Surface Science, 10, 118.
- DUKE et TUCKER (1969) - Surface Science, 15, 231.
- DUKE et TUCKER (1971) - J. Vac. Sci. and Techn., 8, n° 1, 5.
- ESTRUP et ANDERSON (1966) - J. Chem. Phys., 45, 2254.
- ESTRUP et MAC RAE (1971) -
- FARNSWORTH (1929) - Phys. Rev., 34, 679.
- FIDELLE et BASTIEN (1967) - "L'Hydrogène dans les métaux", Colloque de Valduc.
- GERMER et HARTMAN (1960) - J. Appl. Phys., 31, 2085.
- GERMER et MAC RAE (1962) - J. Chem. Phys., 37, 1382.
- GOLDSZTAUB et LANG (1963) - C. R. Acad. Sci. Paris, B 257, 1908
- GOLDSZTAUB et LANG (1964) - C. R. Acad. Sci. Paris, B 258, 117.
- LANDER et MORISSON (1962) - Rev. Sci., 33, 782.
- LICHTMAN, SIMON et KIRST (1968) - Surface Science, 9, 325.
- LICHTMAN, SIMON et KIRST (1968) - Surface Science, 12, 299.
- MAC RAE (1967) - Surface Science, 8, 14.
- MICHEL (1969) - "Structure et propriétés des surfaces des solides", Colloque C.N.R.S.
- PALCZEWSKA et FRACKIEWICZ (1966) - Bull. Acad. Pol. Sci., 14, 1, 67.
- SABATIER (1920) - "La catalyse en chimie organique".
- SCHEIBNER, GERMER et HARTMAN (1960) - Rev. Sci. Instr., 31, 112.
- SMITH (1948) - "Hydrogen in Metals".
- WOLLAN, CABLE et KOEHLER (1963) - J. Phys. Chem. Solids, 24, 1141.

PLANCHE 1

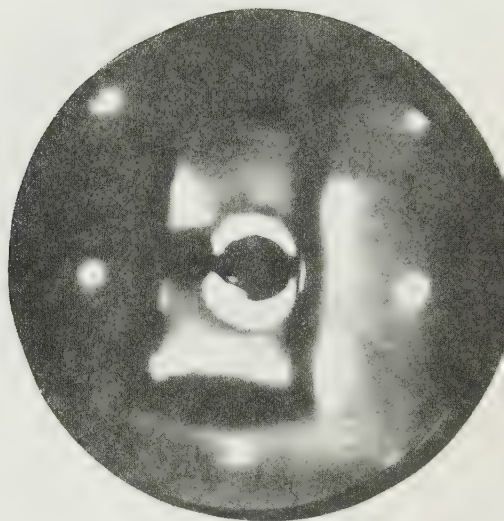
face (100)

1



SURFACE PROPRE

2



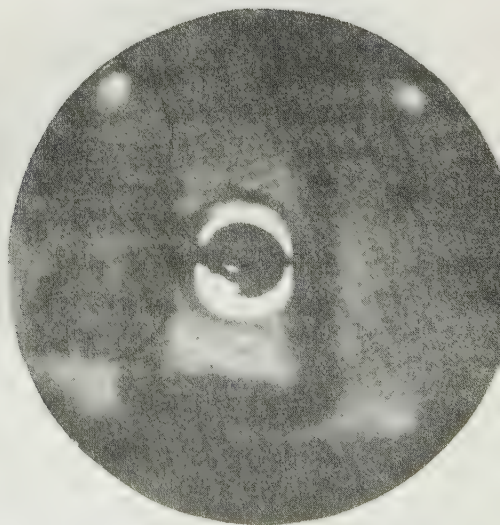
H^+ - 19'

3



H^+ - 25'

4

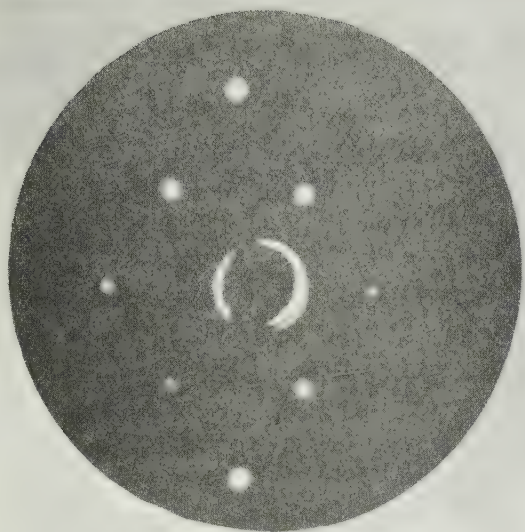


H^+ - 25'
et chauffage

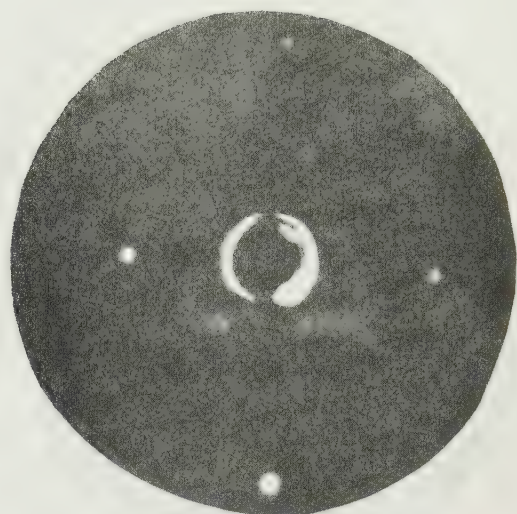
PLANCHE 2

face (110)

1



2



3



4

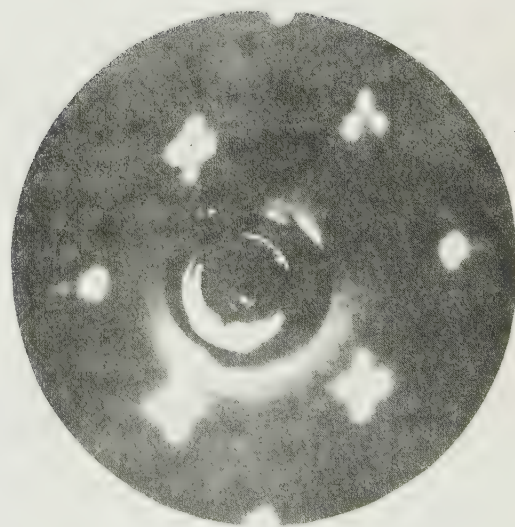
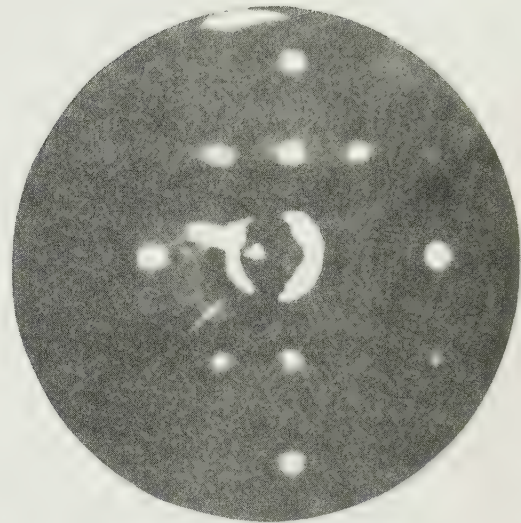
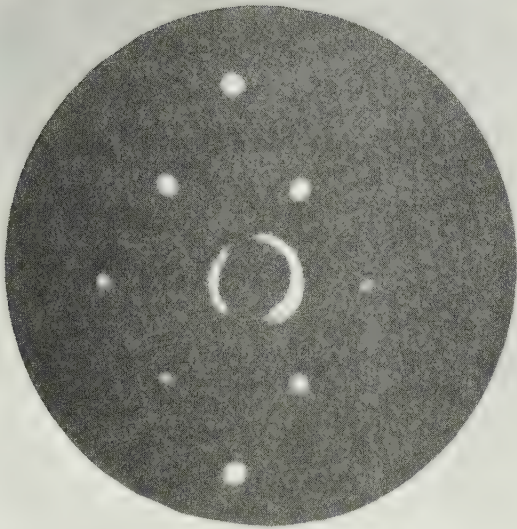


PLANCHE 3

face (110)

1

2



C(2x2)

2x1

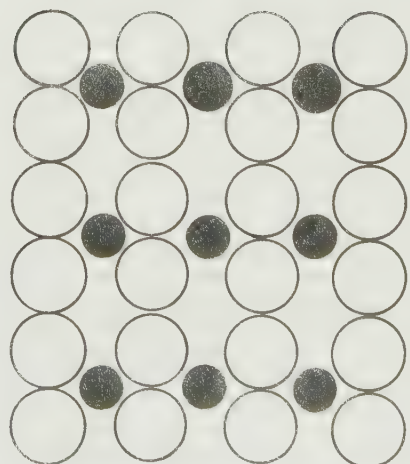
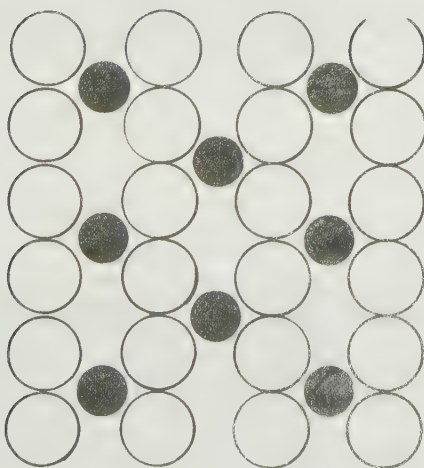
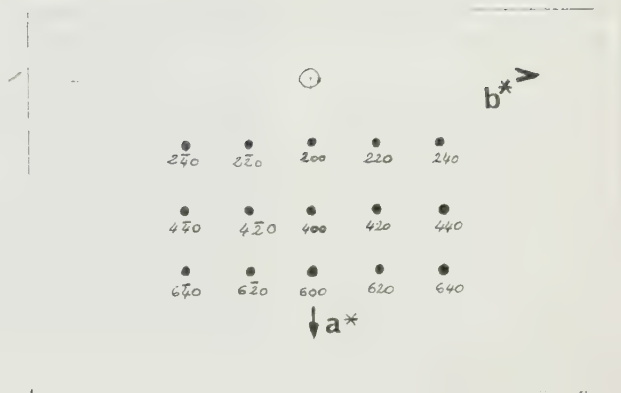
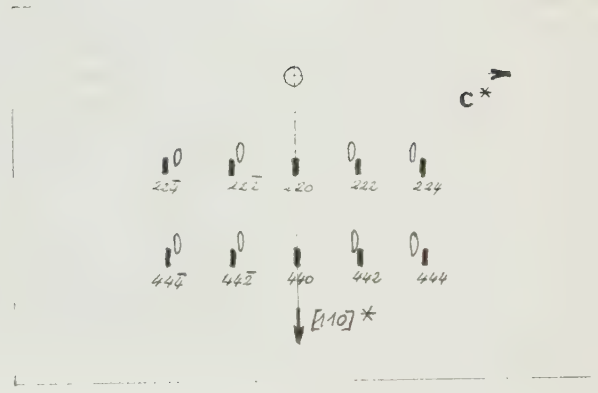


PLANCHE 4

(100)



(110)



(111)

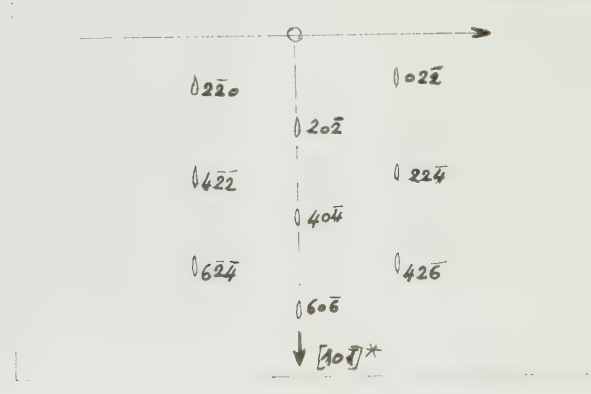
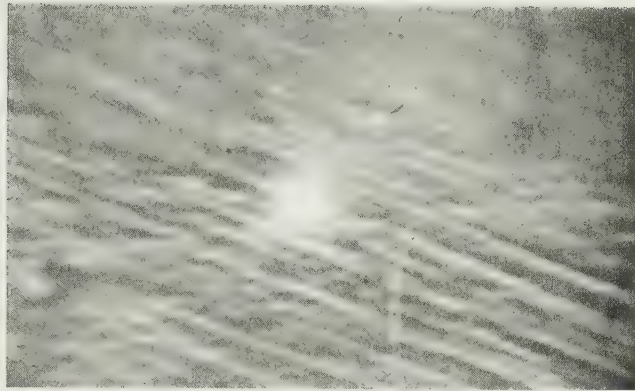


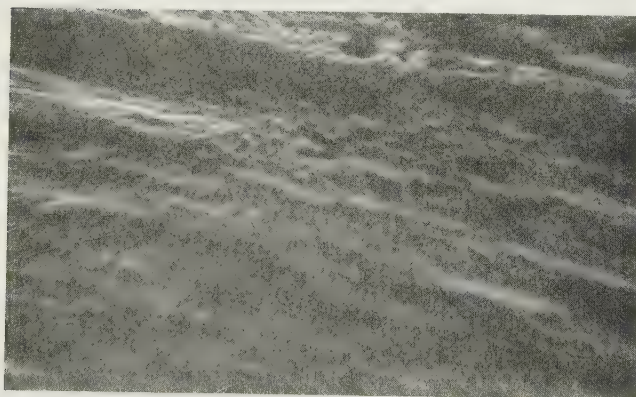
PLANCHE 5

1



(I) e avant bombardement

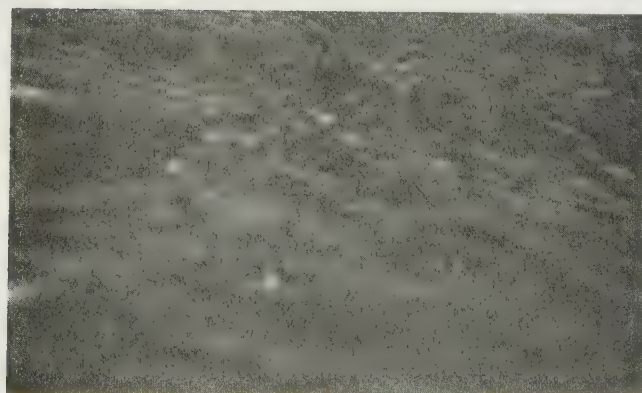
2



(II)

surfaces après bombardement

3



(III)

Vu.
Les membres du Jury

Hecher

Teichner
Goldsztaub

P. MICHEL
M. S. TEICHNER
S. GOLDSZTAUB

Vu et approuvé.
Le Directeur de l'U.E.R.
de Physique

Mouf

Vu et accordé le permis d'imprimer.

Lyon, le 28 JUIN 1971

Le Président de l'Université
Claude Bernard,

1207

J. BOLDIN

